β-PHOSPHA- UND β-ARSA-TRIMETHINCYANIN-FARBSTOFFE

Synthese, Struktur und spektroskopische Eigenschaften

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT GAMON
aus Marburg/Lahn

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

β-PHOSPHA- UND β-ARSA-TRIMETHINCYANIN-FARBSTOFFE

Synthese, Struktur und spektroskopische Eigenschaften

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Fachbereich Chemie
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT GAMON
aus Marburg/Lahn

Marburg/Lahn 1979

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am: 28.6.1979

Tag der mündlichen Prüfung: 11.7.1979

Berichterstatter: Prof. Dr. C. Reichardt

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546027_0064

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	Allgemeiner und theoretischer Teil	
1	Einleitung	1
2	Die Konfiguration der an der Methylengruppe monosubstituierten 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindoline	7
2.1	Problemstellung	7
2.2	Darstellung einiger Derivate des 1,3,3-Trimethyl--2-methylenindolins	8
2.3	^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der substituierten 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindoline	11
2.4	Schlußfolgerungen	18
3	Darstellung und Eigenschaften der Vorstufen für die β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethiniumfarbstoffe	20
3.1	Darstellung der Halogen-bis(1,3,3-trimethyl-indolin-2-ylidenmethyl)phosphane und -arsane	20
3.2	Spektroskopische Eigenschaften der Halogenphosphane und -arsane	22
3.3	Reaktionen der Halogenphosphane und -arsane	32
3.3.1	Oxidationsversuche mit dem Brom-bis(1,3,3-tri-methylindolin-2-ylidenmethyl)phosphan	32
3.3.2	Reaktion der Halogenphosphane und -arsane mit Phenyllithium	34
3.3.3	Spektroskopische Eigenschaften des Bis(1,3,3-tri-methylindolin-2-ylidenmethyl)phenylphosphans und -arsans	35
3.3.4	Hydrolyse des Phenylarsans	37
3.3.5	Oxidation des Phenylphosphans	38

3.3.6 Spektroskopische Eigenschaften des Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenylphosphanoxids 39

4 Darstellung der β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborate und ihre Eigenschaften im Vergleich zu denen der Carba- und Azaanaloga 42

4.1 Darstellung der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen 42

4.2 Spektroskopische Eigenschaften der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen im Vergleich zu denen der Carba- und Azaanaloga 44

4.2.1 ^{1}H-NMR-Spektren der Trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen 44

4.2.2 ^{13}C-NMR-Spektren der Trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen 48

4.2.3 UV/VIS-Spektren der Trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen 49

5 Darstellung und Eigenschaften der Vorstufen für die β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)-trimethiniumfarbstoffe 52

5.1 Problemstellung 52

5.2 Darstellung des 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolins 53

5.3 Darstellung des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2--ylidenmethyl)phosphans und -arsans 55

5.4 Spektroskopische Eigenschaften des Brom-bis(1,3,3--triethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphans und -arsans 57

6 Darstellung der β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3--triethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborate und ihre Eigenschaften im Vergleich zu denen des Carba-analogons 63

6.1 Darstellung der β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa--trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen 63

6.2 Spektroskopische Eigenschaften der β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen im Vergleich zu denen des Carbaanalogons 65

6.2.1 ^{1}H-NMR-Spektren der Trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen 65

6.2.2 ^{13}C-NMR-Spektren der Trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen 70

6.2.3 ^{31}P-NMR-Spektren der β-Phospha-trimethincyanine 76

6.2.4 UV/VIS-Spektren der Trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen 78

6.3 Reaktionen der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine 84

7 Konfiguration der Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen 88

7.1 Problemstellung 88

7.2 Konfigurationsbestimmung der Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen mit Hilfe von NMR-Kopplungskonstanten 89

7.3 Konfigurationsbestimmung der Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen an den exocyclischen Bindungen mittels NOE-Experimente 93

7.4 Röntgenstrukturuntersuchung des β-Arsa-bis(1,3,3--triethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborats 97

8 Versuche zur Darstellung eines β-Stiba-trimethincyanins mit Triethylindolin-Endgruppen 99

8.1 Problemstellung 99

8.2 Metallierung der 1,3,3-Trimethyl- und 1,3,3-Triethyl-2-methylenindoline 101

8.3 Darstellung des Tris(1,3,3-triethylindolin-2--ylidenmethyl)stibans 103

8.4 Darstellung des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin--2-ylidenmethyl)stibans 104

8.5 Spektroskopische Eigenschaften der Tri- und Dialkenylstibane 106

9 Zusammenfassung der Ergebnisse 111

B Experimenteller Teil

1 Vorbemerkungen 116

1.1 Messungen 116

1.2 Allgemeine Arbeitstechnik 118

1.3 Spezielle Arbeitstechniken 120

1.3.1 Extraktionen unter Inertgas 120

1.3.2 Darstellungsmethode der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine 120

1.3.3 UV/VIS-Messung der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine 122

2 Darstellung einiger Derivate des 1,3,3-Trimethyl-2--methylenindolins 124

2.1 1,3,3-Trimethyl-2-(brommethylen)indolin 15b 124

2.2 1,3,3-Trimethyl-2-(dibrommethylen)indolin 15c 125

2.3 1,3,3-Trimethyl-2-(2-propyliden)indolin 15d 126

2.4 2,2'-Propandiyliden-bis(1,3,3-trimethylindolin) 15e 127

2.5 2,3,4,4a-Tetrahydro-4a,9-dimethylcarbazol 15f 128

3 Darstellung der Vorstufen für die β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-farbstoffe und einiger Derivate der Vorstufen 129

3.1 Chlor-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)-phosphan 21a 129

3.2 Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)-phosphan 21b 130

3.3 Chlor-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)-arsan 22a 131

3.4 Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)-arsan 22b 132

3.5 Iod-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)-arsan 22c 133

3.6 Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenyl-phosphan 25 134

3.7 Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenyl-arsan 26 136

3.8 Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenyl-phosphanoxid 28 137

4 Darstellung der Trimethincyanine mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-Endgruppen 138

4.1 β-Aza-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat 13b 138

4.2 β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat 13d 140

5 Darstellung der Vorstufen für die β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium-farbstoffe 141

5.1 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin 16 141

5.2 1,3,3-Triethyl-2-methylindoleninium-tetrafluoro-borat 41 142

5.3 Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)-phosphan 39 143

5.4 Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)-arsan 40 146

6 Darstellung der Trimethincyanine mit 1,3,3-Triethylindolin-Endgruppen 147

6.1 Bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium--tetrafluoroborat 14a 147

6.2 β-Aza-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat 14b 148

6.3 β-Phospha-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat 14c 150

6.4 β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborat 14d 151

7 Versuche zur Darstellung eines β-Stiba-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethiniumfarbstoffes 152

7.1 1,3,3-Triethyl-2-(brommethylen)indolin 45 152

7.2 Metallorganische Derivate der 1,3,3-Trimethyl- und 1,3,3-Triethyl-2-methylenindoline 154

7.2.1 1,3,3-Trimethylindolin-2-yliden-methylmagnesium-bromid 46 154

7.2.2 1,3,3-Triethylindolin-2-yliden-methylmagnesium-bromid 47 154

7.2.3 1,3,3-Triethylindolin-2-yliden-methyllithium 49 155

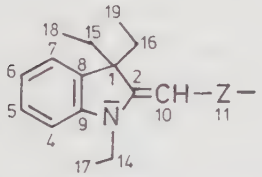
7.3 Tris(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)stiban 50 155

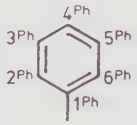
C Literaturverzeichnis 158

Allgemeine Hinweise

Chemische Formeln sind durch doppelt unterstrichene, Gleichungen durch eingeklammerte und Literaturhinweise durch hochgestellte arabische Zahlen gekennzeichnet.

Die Numerierung der Kohlenstoffatome in den Formelbildern und für die Zuordnung NMR-spektroskopischer Daten entspricht aus systematischen Gründen nicht den IUPAC-Regeln. Die Positionen in Phenylringen sind durch ein hochgestelltes "Ph" gekennzeichnet.





Verbindungsnamen werden jedoch den IUPAC-Regeln entsprechend gebildet.

Die in die Spektrenabbildungen integrierten Formeln der Trimethincyanine sind durchgehend in der all-trans Konfiguration gezeichnet, auch wenn an der entsprechenden Stelle des Textes die Stereochemie noch unklar ist.
Die Zuordnung von NMR-Signalen zu den Positionen 15 und 16 erfolgt willkürlich.

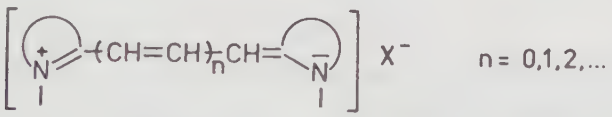
Die Literatur wurde nach den Chemical Abstracts bis Ende 1977 und nach dem Chemischen Informationsdienst und den wichtigsten Fachzeitschriften bis Ende Mai 1979 berücksichtigt.

A Allgemeiner und theoretischer Teil

1 Einleitung

Polymethincyanine bilden neben den Polymethinoxonolen, den Polymethinmerocyaninen und den Polymethinfarbstoffen mit anderen Endgruppen als N- und O-haltige eine schon lange bekannte Farbstoffklasse [1-5].
Sie haben sowohl in der Technik, vor allem als optische Sensibilisatoren in der Photographie, als auch im wissenschaftlichen Bereich wegen der den Aromaten ähnlichen charakteristischen π-Elektronendelokalisation große Bedeutung erlangt.

Der Grundkörper 1 eines dinuclearen Cyaninfarbstoffs besteht aus zwei Stickstoffheterocyclen (Benzoxazol, -thiazol, -selenazol, -imidazol, Chinolin, Indolin u.a.), die durch eine ungerade Zahl von Methingruppen miteinander verbunden sind. Bei der Bezeichnung der Farbstoffe als Polymethine werden aus historischen Gründen die Kohlenstoffatome zwischen den terminalen Stickstoffatomen, die den Heterocyclen angehören, in der Regel nicht mitgezählt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Trimethincyanine vom Typ 1 (n=1) besitzen also in Wirklichkeit Pentamethinchromophore [x].



1

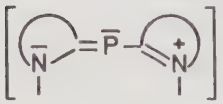
x) Daneben gibt es noch offenkettige Cyaninfarbstoffe der allgemeinen Formel $[R_2N(CH=CH)_nCH=NR_2]^+ X^-$, deren Name die Anzahl der zwischen den endständigen Stickstoffatomen befindlichen Methingruppen enthält.

Die strukturellen Merkmale eines Polymethinchromophors, der eine gerade Zahl von π-Elektronen über eine ungerade Zahl von Kettengliedern enthält, sind im Idealfall Planarität und völliger Bindungsausgleich entlang der Polymethinkette, jedoch Winkel- und Ladungsalternanz [6-12].

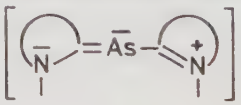
Sowohl für theoretische Untersuchungen als auch für praxisorientierte Anwendungen ist die enorme Abwandlungsmöglichkeit des Polymethinsystems sehr vorteilhaft. Variiert werden können neben der Art der Endgruppen und der Kettenlänge auch die Methingruppen selbst, indem man den Wasserstoff durch Substituenten ersetzt oder ganze Methingruppen gegen Heteroatome austauscht.

Von der letztgenannten Möglichkeit wurde in der Vergangenheit nur in Bezug auf den Stickstoff reger Gebrauch gemacht, wobei man zu Azacyaninen gelangte. Aber schon KÖNIG erwähnte 1926 die prinzipielle Ersetzbarkeit der Polymethinkettenglieder durch alle dreiwertigen Atome oder Atomgruppierungen, ohne daß dabei der typische Polymethincharakter verloren geht [13] x).

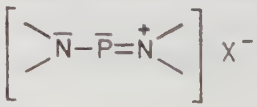
1964 gelang dann DIMROTH und HOFFMANN die erstmalige Darstellung von Phospha-monomethincyaninen 2 [14].



2



3



4

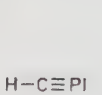
MÄRKL und LIEB veröffentlichten 1967 die Synthese der zu 2 analogen Arsa-monomethincyanine 3 [17].
Schließlich stellten FLEMING und Mitarbeiter 1972 das erste offenkettige Phospha-monomethincyanin 4 vor [18], dem noch

---

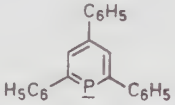
x) Weitere Anregungen findet man bei DÄHNE [15] und JUTZI [16].

einige wenige gleichartige Vertreter folgten [19-22].

Aber auch zahlreiche Neutralmoleküle mit Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen und den Atomen höherer Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems (z.B. >C=P- ; >C=As- ; -N=P- ; -N=As-) sind in den letzten Jahren zugänglich geworden.
In diesem Zusammenhang seien beispielhaft erwähnt [x]: das Phosphaethin 5, die meines Wissens erste Verbindung mit einer Mehrfachbindung zwischen Kohlenstoff und dreiwertigem Phosphor [31], das substituierte 6 [32] und unsubstituierte 7c [33] Phosphabenzol, die Diazaphosphole 8 [34], Arsa- 7d [33], Stiba- 7e [35] und Bismabenzol 7f [36,37], das λ^3-Phosphazen 9 [38], die Alkylidenphosphane [39] und -arsane 10 [40], die Phosphaamidine 11 [41], und schließlich mit 12 die ersten Verbindungen mit isolierter Kohlenstoff-λ^3-Phosphor- bzw. λ^3-Arsen-Doppelbindung, die am π-System nur Kohlenstoffsubstituenten tragen [42,43].

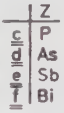


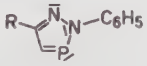
5



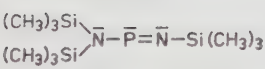
6

7

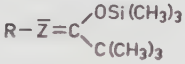




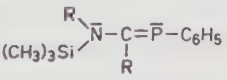
8



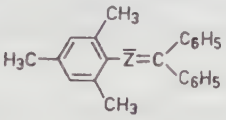
9



10 (Z = P, As)



11



12 (Z = P, As)

---

[x] Übersichten und Zusammenfassungen zu den genannten Verbindungsklassen findet man bei [16,23-30].

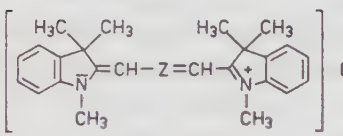
Der vorstehende kurze Überblick macht deutlich, daß es sehr viele Möglichkeiten gibt, die Elemente der fünften Hauptgruppe als dreibindige Komponenten in π-Systeme einzubauen. Dabei hat sich eine Reihe von Gemeinsamkeiten in den chemischen und physikalischen Eigenschaften herausgestellt, auf die ich später noch im Detail eingehen werde. Präparativ und theoretisch am besten untersucht sind die heteroaromatischen Systeme. Bei allen anderen Verbindungen handelt es sich bisher nur um Spezialitäten, die oft mehr durch Zufall als durch gezielte Synthese gefunden wurden.

Um auch auf dem Gebiet der heterosubstituierten Polymethinfarbstoffe eine breitere Basis für systematische Untersuchungen zu bekommen, war die Darstellung von Trimethincyaninen geplant, bei denen die mittlere Methingruppe durch Elemente der fünften Hauptgruppe ersetzt ist.

Da die eingeführten Heteroatome aufgrund ihrer von Kohlenstoff verschiedenen Elektronegativität, ihrer Größe und anderer elektronischer und sterischer Eigenschaften sowohl den Potentialverlauf entlang des Polymethinchromophors als auch dessen Geometrie entscheidend verändern können mit erheblichen Verschiebungen der längstwelligen Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren als zwangsläufige Folge, sind derartige Farbstoffe von großem theoretischen Interesse. Sie dienen nicht nur als Prüfsteine althergebrachter Modelle zur Deutung der UV/VIS-Spektren, sondern lassen auch umgekehrt Rückschlüsse auf die Bindungseigenschaften der in die Polymethinkette integrierten Heteroatome zu. Insbesondere interessiert die Antwort auf die Frage, ob diese Heteroatome die Konjugation im Polymethinsystem, d.h. die für solche Systeme typische Delokalisierung der π-Elektronen, stören.

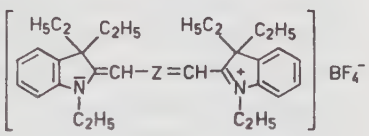
Im Rahmen meiner Diplomarbeit war es gelungen, mit Verbindung 13c das erste β-Phospha-trimethincyanin darzustellen und zu charakterisieren [44,45]. Schon damals ließen sich Vergleiche mit entsprechenden Phosphorverbindungen einerseits und mit den analogen Carba- und Azacyaninen 13a und 13b andererseits anstellen.

In der vorliegenden Dissertation wird zunächst die Synthese des β-Arsa-trimethincyanins 13d beschrieben, das sich aber aus Gründen, die später eingehend erläutert werden, nicht in allen Punkten als Vergleichsverbindung eignet. Es wird daher eine an der Endgruppe modifizierte Reihe von neuartigen β-Hetero-trimethincyaninen 14 vorgestellt, von der bisher nur das Carbaanalogon 14a bekannt war.



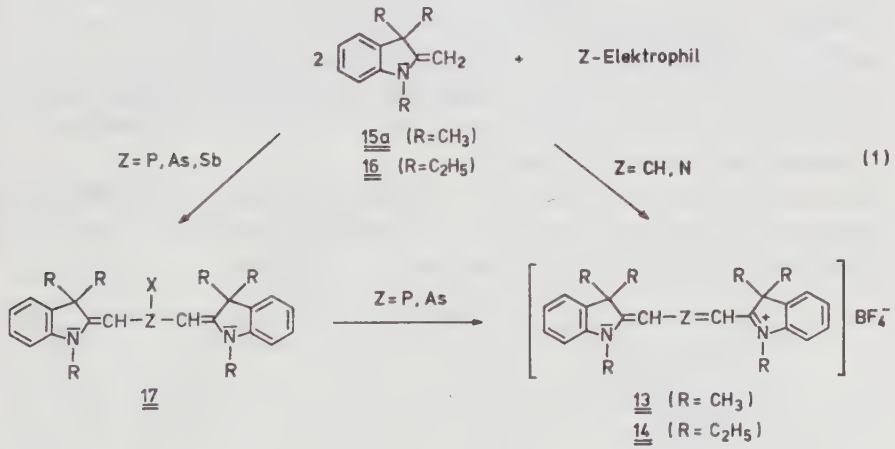
13

	Z
a	CH
b	N
c	P
d	As



14

Das allgemeine Verfahren zur Darstellung der Cyanine 13 und 14 geht vom 1,3,3-Trimethyl- 15a bzw. vom 1,3,3-Triethyl-2--methylenindolin 16 aus. Diese Enamine werden nach Gleichung (1) mit Elektrophilen umgesetzt, die das im späteren Cyanin an der meso-Position befindliche Element Z enthalten.



Im Falle von Kohlenstoff (Z=CH) und Stickstoff (Z=N) erhält man mit Orthoameisensäureester bzw. mit Salpetriger Säure als Elektrophile direkt die entsprechenden Trimethiniumfarbstoffe. Bei Phosphor (Z=P), Arsen (Z=As) und Antimon (Z=Sb) gelangt man

mit deren Trihalogeniden als Reaktionspartnern zunächst zu den Vorstufen 17, die dann in einem zweiten Reaktionsschritt, der jedoch bisher nur beim Phosphor und Arsen realisiert werden konnte, auf einfache Weise in die entsprechenden Cyanine 13 und 14 umgewandelt werden können.

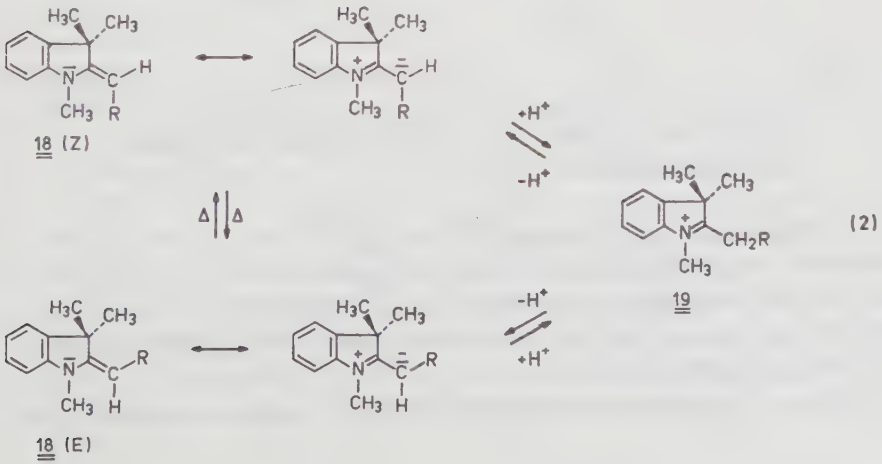
Bei den Zwischenprodukten 17 handelt es sich um an der Methylengruppe monosubstituierte 2-Methylenindoline, die, bezogen auf die beiden exocyclischen Doppelbindungen, in der (E,E)-, (E,Z)- oder (Z,Z)-Konfiguration vorliegen können. In den NMR-Spektren von 17 treten daher in vielen Fällen die Signalgruppen mehrerer Isomerer auf. Eine Zuordnung war, wenn überhaupt, bisher nur aufgrund plausibler Annahmen und Betrachtungen an Molekülmodellen möglich [44].

In Kapitel 2 sollen daher Wege aufgezeigt werden, wie man mit Hilfe geeigneter Modellverbindungen in allen Fällen der in dieser Arbeit beschriebenen monosubstituierten 2-Methylenindoline zwischen (E)- und (Z)-konfigurierten Enaminstrukturen unterscheiden kann.
Kapitel 3, 4, 5 und 6 befassen sich mit der Synthese und den Eigenschaften der Vorstufen 17 und der Cyanine 13 und 14 .
Kapitel 7 widmet sich der Konfigurationsaufklärung der Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen, die durch NMR-spektroskopische Messungen in Lösung und durch Röntgenstrukturanalyse am Festkörper ermöglicht wird.
In Kapitel 8 werden schließlich Versuche aufgeführt, die die Synthese des Stibacyanins 14 (Z=Sb) zum Ziel hatten, jedoch bisher nur zur Vorstufe 17 führten.

2 Die Konfiguration der an der Methylengruppe monosubstituierten 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindoline

2.1 Problemstellung

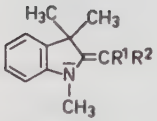
(E)- oder (Z)-1,3,3-Trimethyl-2-methylenindoline 18 , die an der Methylengruppe monosubstituiert sind, lassen sich aufgrund ihres Enamincharakters zu den Quartärsalzen 19 protonieren, bei denen die stereochemische Unterscheidbarkeit des Substituenten R verlorengeht. Wie leicht das möglich ist, kann man am Beispiel der unsubstituierten Verbindung 18 (R=H; 15a), der Fischerbase, erkennen, deren Methylenprotonen beim Schütteln mit Deuteriumoxid binnen weniger Minuten vollständig austauschen.
Da man Spuren von Wasserstoffionen nur schwer ausschließen kann, was insbesondere für Lösungsmittel wie Chloroform gilt, findet man bei $R \neq H$ infolge einer Isomerisierung über 19 in Lösung fast immer beide Isomere 18(E) und 18(Z) vor. Das heißt, selbst in den Fällen, in denen bei einer Reaktion nur ein Konfigurationsisomeres entsteht, wird sich entsprechend Gleichung (2) mehr oder weniger schnell ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen (E)- und (Z)-Formen einstellen.
Ähnliche Beobachtungen wurden an offenkettigen Enaminen gemacht [46,47].



(2)

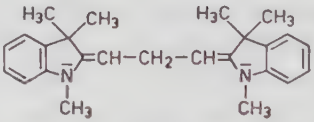
Bei 18 ist auch eine thermische Isomerisierung bei Raumtemperatur möglich (Gl. 2), wenn geeignete Substituenten R die negative Partialladung am Methylenkohlenstoff stabilisieren. Dadurch wird die dipolare mesomere Grenzstruktur begünstigt und die Rotationsbarriere um die exocyclische Doppelbindung erniedrigt.

Da die Vorprodukte zu den β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyaninen deren Derivate und die entsprechenden Antimonverbindungen Enamine vom Typ 18 sind und in den NMR-Spektren häufig die Signale (E)- und (Z)-konfigurierter Heterocyclen nebeneinander zu beobachten sind, mußte eine Methode gefunden werden, die die Zuordnung der Signale zu dem jeweiligen Stereoisomer erlaubt. Zu diesem Zweck wurden die Modellverbindungen 15a-f ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht.

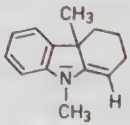


15 a-d

	R^1	R^2
a	H	H
b	H	Br
c	Br	Br
d	CH_3	CH_3



15 e



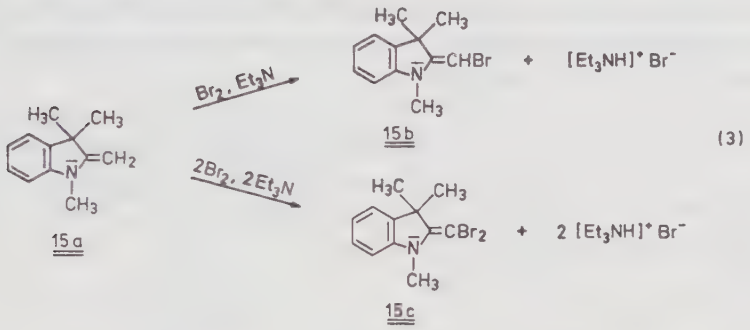
15 f

2.2 Darstellung einiger Derivate des 1,3,3-Trimethyl-2--methylenindolins

Die Verbindungen 15d [48], 15e [49] und 15f [50] wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. Von 15b ist in der Literatur nur die Herstellung des Quartärsalzes beschrieben [51]. 15c wird in einem japanischen Patent in Form des Quartärsalzes als Reagenz erwähnt [52].

Die beiden letztgenannten Bromverbindungen wurden entsprechend

Gleichung (3) durch Bromierung von 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin 15a, mit Triethylamin als Hilfsbase direkt hergestellt.

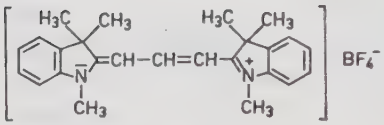


(3)

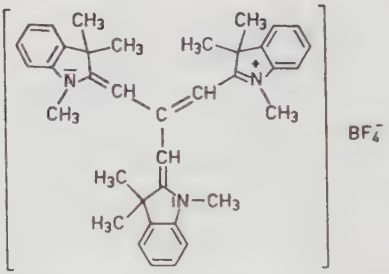
Das 1,3,3-Trimethyl-2-(brommethylen)indolin 15b fiel bei der Reaktion in Tetrachlorkohlenstoff im Gemisch mit unumgesetztem 15a an. Eine Erhöhung der Brommenge führte nur begrenzt zu einer vollständigeren Umsetzung, was vermutlich auf die Bildung von mehrfach bromierten Produkten zurückzuführen ist. Das stärker basische 15a ließ sich durch Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit 2N Essigsäure von 15b abtrennen. Das nicht protonierte Produkt 15b fiel nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum als rötliches oder braunes Öl in hinreichend reiner Form mit 60proz. Ausbeute an. Verbindung 15b ist sehr temperaturempfindlich. Schon das Erhitzen auf etwa 50 °C übersteht die Substanz nur einige Minuten lang unbeschadet. Bei -20 °C wird 15b zu einer viskosen Masse und ist bei dieser Temperatur über längere Zeit haltbar.

Nach mehrwöchigem Aufbewahren von 15b bei Raumtemperatur in einem fest verschlossenen Kolben bildete sich ein schwarzes, merkwürdigerweise nur leicht zusammengebackenes Pulver. Das Material konnte ohne Schwierigkeiten mit einem Spatel aufgelockert und aus dem Gefäß entnommen werden. Es löste sich in Chloroform, Methanol und Wasser mit blauvioletter Farbe, wobei die Chloroformlösung langsam, die methanolische und wäßrige Lösung schnell in Rot übergingen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum

in trockenem Deuterochloroform war sehr bandenreich und zeigte noch erhebliche Mengen Ausgangsmaterial an. Aus einer hydrolysierten Probe konnten durch präparative Schichtchromatographie das dinucleare Cyanin 13a und das trinucleare Cyanin 20 gewonnen werden, die anhand ihrer bekannten spektroskopischen Daten identifiziert wurden [53].



13a



20

Die Bildungsweisen von 13a und 20 und die Zusammensetzung des primären pulvrigen Gemisches sind noch ungeklärt. Da nach der Darstellung von 15b auch in Dichlormethan mit der Zeit blaue Umwandlungsprodukte entstanden, scheint jedenfalls Tetrachlorkohlenstoff als Reaktionspartner nicht benötigt zu werden. Auf eine weitergehende, zeitaufwendige Untersuchung dieser zwar interessanten, doch etwas aus dem Rahmen dieser Arbeit fallenden Reaktionen wurde verzichtet.

Das 1,3,3-Trimethyl-2-(dibrommethylen)indolin 15c wurde durch Bromierung von 15a in Dichlormethan dargestellt und ließ sich nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren aus Acetonitril als gelbliches, feinkristallines Pulver in 21proz. Ausbeute isolieren. Die Verbindung ist unter Stickstoff im Dunkeln unbegrenzt haltbar.

2.3 ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der substituierten 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindoline

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des 1,3,3-Trimethyl-2-(brommethylen)-indolins 15b (Abb. 1) besteht aus drei Paaren von Singuletts, bei 1.31 und 1.66 ppm, 2.93 und 3.53 ppm, 4.77 und 4.93 ppm, sowie einem Multiplett bei 6.39 - 7.20 ppm, die wegen ihrer Intensität und chemischen Verschiebung von rechts nach links den geminalen Methylgruppen, der N-Methylgruppe, dem Methinproton und den aromatischen Protonen zuzuordnen sind.

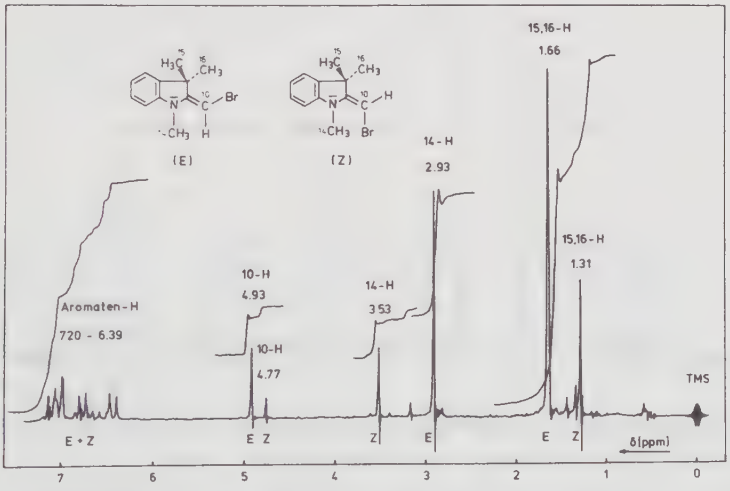


Abb. 1: ^{1}H-NMR-Spektrum des 1,3,3-Trimethyl-2-(brommethylen)-indolins 15b in $CDCl_3$, aufgenommen am HA-100 (FS), Standard: TMS, Lock: TMS.

Die Signale jeweils eines Singulettpaares verhalten sich in ihren Intensitäten etwa wie 4 : 1 und rühren von den beiden (E)- und (Z)-Stereoisomeren von 15b her. Das NMR-Spektrum allein läßt noch keine Zuordnung der Signale zur (E)- und (Z)-Form zu.

Das in Abb. 2 dargestellte ^{13}C-NMR-Spektrum weist in Übereinstimmung mit der Konstitution von 15b elf intensitätsstarke Signale auf, die, außer in den Fällen zufälliger Isochronie, von den intensitätsschwächeren des anderen Stereoisomeren begleitet werden.

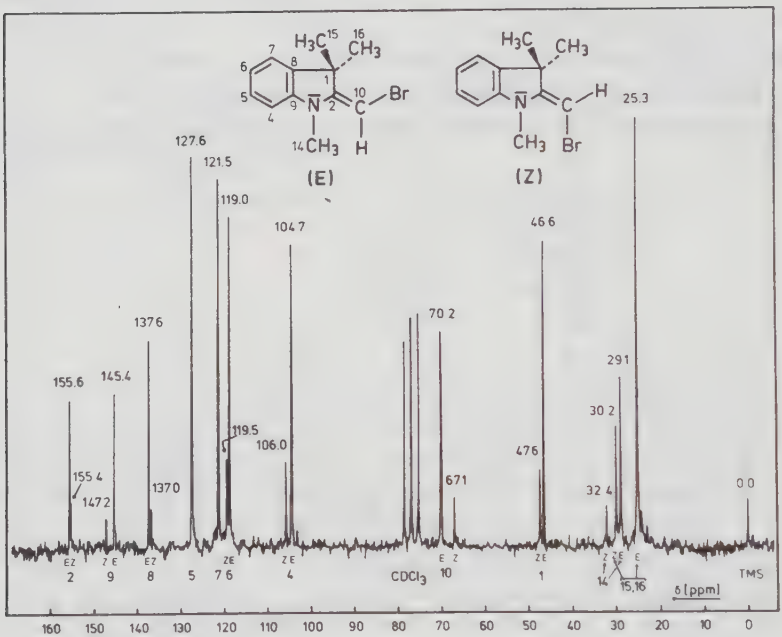
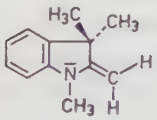


Abb. 2: ^{13}C-NMR-Spektrum des 1,3,3-Trimethyl-2-(brommethylen)-indolins 15b in $CDCl_3$, aufgenommen am CFT-20, ^{1}H-breitbandentkoppelt, Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

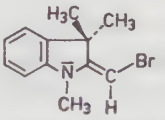
Die Zuordnung der Signale im Alkylbereich und derjenigen bei 70.2 und 67.1 ppm kann eindeutig durch die Aufspaltungsmuster im ^{1}H-gekoppelten Spektrum getroffen werden. Dabei zeigen die Peaks bei 25.3 und 30.2 ppm außer den zu erwartenden Quartetts noch eine Feinaufspaltung mit ebenfalls Quartettstruktur, so daß sie den geminalen Methylgruppen zugeordnet werden müssen, während die Signale bei 29.1 und 32.4 ppm keine Fernkopplung

aufweisen und daher die Resonanzfrequenzen der N-Methylgruppen repräsentieren.
Die Signale bei 46.6 und 47.6 ppm werden durch die quartären Kohlenstoffatome C-1 erzeugt und die bei 70.2 und 67.1 ppm durch die nicht fernkoppelnden Methinkohlenstoffe C-10.
Die Zuordnung der übrigen Signale erfolgt durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen von 15a, dessen ^{13}C-NMR-Spektrum bereits bekannt ist [53] (siehe Tab. 6, S. 31), wobei sehr hilfreich ist, daß die chemischen Verschiebungen von C-5, C-7 und C-9 relativ unempfindlich auf elektronische Veränderungen im Enaminteil reagieren [53].

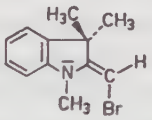
Um die Konfigurationsfrage lösen zu können, muß man wissen, welche Änderungen in den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren zu erwarten sind, wenn man bei der unsubstituierten Verbindung 15a in cis- oder trans-Stellung zum Stickstoffatom einen Substituenten anbringt.



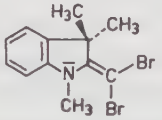
15a



15b (E)



15b (Z)



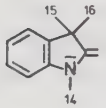
15c

Betrachtet man die Formelbilder der beiden Stereoisomeren von 15b, so liegt es nahe, als Sonden zum Nachweis des Substitutionsmusters die geminalen Methylgruppen und die N-Methylgruppe zu verwenden, da es im (E)- bzw. (Z)-Isomeren zu einer unterschiedlichen sterischen Wechselwirkung mit dem voluminösen Bromatom kommen sollte. Außerdem sind diese Gruppen vom Ort der Substitution so weit entfernt, daß direkte elektronische Einflüsse der Bromatome nur eine untergeordnete Rolle spielen dürften. In der Dibromverbindung 15c müßten dann beide Arten von Methylgruppen beeinflußt werden. Genau das wird durch eine Analyse der ^{1}H- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen der betreffenden Atome im Vergleich zu 15a bestätigt.

In Tab. 1 sind die NMR-Daten der Wasserstoffatome 14-H und 15,16-H und die der entsprechenden Kohlenstoffatome für die

Verbindungen 15a-c in ein Raster eingefügt, das die Störung durch die Bromatome berücksichtigt.

Tab. 1: ^{1}H- und ^{13}C-chemische Verschiebungen der Methylgruppen in den 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolinen 15a-c, gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS.

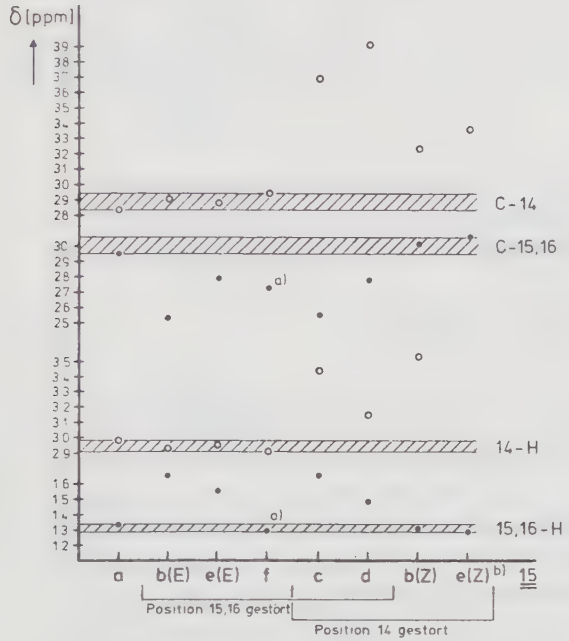


Störung	14-H		15,16-H		C-14		C-15,16	
	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja
15a	2.98		1.33		28.6		29.9	
15b (E)	2.93			1.66	29.1			25.3
15b (Z)		3.53	1.31			32.4	30.2	
15c		3.44		1.66		36.9		25.6

Für 15a und 15c ist der Ort der Eintragung zwangsläufig festgelegt, da im ersten Fall keine der Methylgruppen, im zweiten Fall beide einer sterischen Wechselwirkung unterworfen sind. Bei 15c liegen die ^{1}H-chemischen Verschiebungen von 14-H und 15,16-H bei tieferem Feld als beim Grundkörper 15a, während die ^{13}C-NMR-Signale für C-14 zu tiefem Feld und für C-15,16 zu hohem Feld verschoben sind. Für die beiden (E)- und (Z)-Isomeren von 15b ist dann nur die in Tab. 1 gezeigte Einordnung der NMR-Daten möglich. Bei dem einen Isomeren weisen die ^{1}H- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen der N-Methylgruppe nur geringe Abweichungen gegenüber 15a auf, während die geminalen Methylgruppen stark verschoben, dafür aber mit den entsprechenden Werten von 15c fast identisch sind. Das heißt, die Position 15,16 unterliegt einer Störung, die Position 14 nicht. Es muß sich folglich um die (E)-Form handeln.
Bei dem anderen Isomeren sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Nun sind die ^{1}H- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen der geminalen Methylgruppen gegenüber 15a fast unverändert, dafür weichen sie für die N-Methylgruppe stark ab und sind in die gleiche Richtung verschoben wie bei 15c, wenn auch die δ-Werte für C-14 verschieden sind. Position 14 unterliegt also einer Störung, Position 15,16 dagegen nicht. Damit muß,unabhängig

von der Betrachtung der (E)-Form, das letztgenannte Isomere (Z)-Konfiguration besitzen.

Daß diese Ergebnisse auch für andere Substituenten Gültigkeit haben, wird durch Abb. 3 deutlich. Dort sind die NMR-Daten der Verbindungen 15a-f in einem Diagramm zusammengestellt.



a) Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Methylgruppe und sind wegen der unterschiedlichen Besetzung der geminalen Positionen in 15f nicht unmittelbar mit den anderen Werten vergleichbar.

b) Für 15e(Z) ist das 14-H-Signal verdeckt.

Abb. 3: ^{1}H- und ^{13}C-chemische Verschiebungen der Methylgruppen in den 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolinen 15a-f, gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte relativ zu TMS.

Die Zuordnung ist in allen Fällen durch H,H- bzw. C,H-Kopplungen und Intensitätsvergleiche gesichert. Die Ermittlung der (E)- und (Z)-Formen bei 15e läßt sich auf dieselbe Weise vornehmen wie bei 15b.
In den schraffierten Bereichen liegen die δ-Werte, die zu sterisch ungestörten Methylgruppen gehören. Die geringen Breiten dieser Zonen sind Ausdruck der Konstanz der chemischen Verschiebungen der betreffenden Atome. Demgegenüber weichen die Punkte, die die chemischen Verschiebungen der gestörten Methylgruppen darstellen, stark von den schraffierten Bereichen ab.

Wie lassen sich nun die beobachteten, durch sterische Wechselwirkungen verursachten Änderungen der ^{1}H- und ^{13}C--chemischen Verschiebungen der Methylgruppen theoretisch verstehen?
Die kombinierte Betrachtungsweise von ^{1}H- und ^{13}C-Daten macht folgende Deutung wahrscheinlich:
Ein Substituent in gauche-Stellung zu den geminalen Methylgruppen führt im ^{1}H-NMR-Spektrum zu einer Tieffeldverschiebung von δ-(15,16-H), im ^{13}C-NMR-Spektrum zu einer Hochfeldverschiebung von δ-(C-15,16) (Abb. 3). Das deutet auf eine, durch den van der Waals-Kontakt des Substituenten mit den Methylgruppen induzierte Bindungselektronenpolarisation der Methyl-C-H-Bindungen hin, entsprechend dem Modell von GRANT und CHENEY [54-56].
Es handelt sich in unserem Fall zwar um einen sogenannten δ-Effekt, bei dem in der Regel die durch die sterische Hinderung verursachten Verschiebungen der NMR-Signale umgekehrtes Vorzeichen haben gegenüber γ-Effekten und den hier betrachteten Auswirkungen [57,58], doch ist das sehr von der räumlichen Anordnung der sich behindernden Atome oder Atomgruppen abhängig. Entscheidend für die vorgestellte Interpretation ist die Gegenläufigkeit der Effekte im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum.

Bei syn-Stellung eines Substituenten mit der N-Methylgruppe findet man für 14-H und C-14 eine Verschiebung der δ-Werte zu tiefem Feld (Abb. 3). Das gleichsinnige Verhalten der beiden

Kernsorten kann nicht durch eine sterisch induzierte Bindungselektronenpolarisation erklärt werden. Vielmehr müssen sich die Methylgruppen und der Substituent auf irgendeine Weise aus dem Weg gehen. Abb. 4 zeigt, welche Verdrillungen des Enamin-Teils möglich sind und welche elektronischen Auswirkungen daraus folgen.

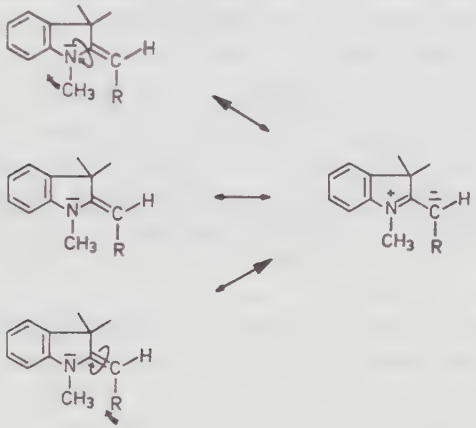


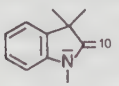
Abb. 4: Schematische Darstellung der Auswirkung von Verdrillungen eines substituierten Indolinenamin-Systems auf die Beteiligung der mesomeren Grenzstrukturen am Grundzustand des Moleküls. Dicke Pfeilspitzen bedeuten einen hohen Anteil der jeweiligen Grenzformel.

Dreht man um die N-(C-2)-Bindung, dann ist das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an einer Konjugation mit dem Alkenteil gehindert (Abb. 4, oben). Das führt zu einer stärkeren Beteiligung der unpolaren Grenzstruktur, im Vergleich zu einer planaren Anordnung des Enamingerüstes (Abb. 4, Mitte). Die somit am Stickstoff erhöhte Elektronendichte ergäbe für die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Signale von 14-H und C-14 eine Hochfeldverschiebung. Die erwähnte Verdrillungsart ist nur bei

offenkettigen Enaminen möglich, bei denen dies durch entsprechende NMR-Daten bestätigt wird [59,60].
Bei den hier untersuchten Indolinen verhindert der starre Fünfring eine Rotation um die genannte Bindung. Außerdem weisen die chemischen Verschiebungen in die entgegengesetzte Richtung.

Dreht man jedoch um die (C-2)-(C-10)-Bindung, dann ist die Überlappungsmöglichkeit der p-Orbitale des Alkenteils ungünstiger (Abb. 4, unten), und die dipolare Grenzstruktur gewinnt ein größeres Gewicht. Die Elektronendichte am Stickstoff ist nun niedriger als im Molekül ohne Verdrillung und würde damit die beobachtete Tieffeldverschiebung von 14-H und C-14 erklären. Eine weitere Stütze für diese Hypothese findet man in den NMR-Daten von 10-H und C-10, sofern die Signale beider Isomere beobachtet werden können. Tab. 2 zeigt, daß die chemischen Verschiebungen des Methinkohlenstoffs und -wasserstoffs bei den (Z)-Isomeren bei höherem Feld liegen, verglichen mit den (E)-Formen. Das sollte man auch erwarten, da eine Drehung um die Alkenbindung die Elektronendichte an C-10 erhöht (Abb. 4, unten).

Tab. 2: ^{1}H- und ^{13}C-chemische Verschiebungen der Methingruppen von 15b und 15e, gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS.



	15b (E)	15b (Z)	15e (E)	15e (Z)
10-H	4.93	4.77	4.27	verdeckt
C-10	70.2	67.1	95.4	94.5

2.4 Schlußfolgerungen

Die Konfiguration eines an der Methylengruppe monosubstituierten 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolins läßt sich durch Vergleich seiner NMR-Daten mit denen der unsubstituierten Fischerbase bestimmen. Die ^{1}H- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen der

Methylgruppen bleiben nahezu unverändert, wenn ihnen das Wasserstoffatom 10-H benachbart ist. In syn-Stellung zu einem Substituenten tritt für 15,16-H,14-H und C-14 eine Tieffeld- und für C-15,16 eine Hochfeldverschiebung der NMR-Signale auf. Sofern beobachtbar, liegen die Signale von 10-H und C-10 des (Z)-Isomeren gegenüber der (E)-konfigurierten Verbindung zu hohem Feld verschoben.

Die angeführten Kriterien lassen, vor allem wenn sie in Kombination auftreten, eine sichere Zuordnung der Stereoisomeren zu.

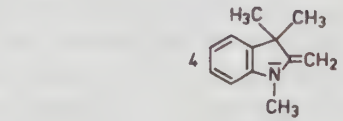
In monosubstituierten 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolinen gelten für die N-Methylen- und geminalen Methylengruppen die gleichen Überlegungen, was durch Analyse der NMR-Daten des 1,3,3-Triethyl-2-(brommethylen)indolins, das in Kapitel 8.2 in anderem Zusammenhang vorgestellt wird, seine Bestätigung findet.

Molekülmodellbetrachtungen lassen das (E)-Isomere thermodynamisch begünstigt erscheinen, da dann die Substituenten mit den geminalen Methyl- oder Ethylgruppen auf Lücke stehen, während mit den N-Methyl- oder N-Ethylgruppen im (Z)-Isomeren eine syn-periplanare Anordnung vorliegt. In der Tat befindet sich bei den bisher besprochenen und den meisten der noch folgenden analogen Verbindungen das Gleichgewicht auf der Seite des (E)-Isomeren.

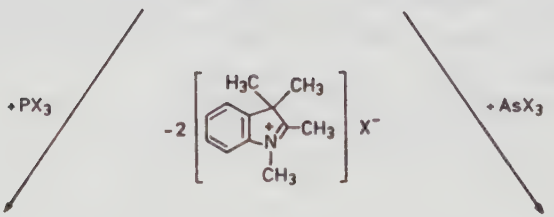
3 Darstellung und Eigenschaften der Vorstufen für die β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)-trimethiniumfarbstoffe

3.1 Darstellung der Halogen-bis(1,3,3-trimethylindolin-2--ylidenmethyl)phosphane und -arsane

Phosphor(III)-halogenide reagieren, entsprechend Gleichung (4), mit der Fischerbase 15a zu den Halogen-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphanen 21a und 21b [44,45]. Dabei dient die Hälfte der eingesetzten Base dem Abfangen des entstehenden Halogenwasserstoffs.
Arsen(III)-halogenide sollten sich ganz analog zu den Halogen-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)arsanen 22 umsetzen lassen (Gl. 4).



21	22	X
a	a	Cl
b	b	Br
	c	I



(4)

Die entsprechenden Reaktionen konnten für X = Cl, Br und I realisiert werden, verliefen aber mit geringeren Ausbeuten als bei den Phosphorverbindungen (Tab. 3). Die Reinigung der Produkte war dadurch etwas erschwert. Bei 22a und 22b mußte nach Absaugen des entstandenen Quartärsalzes und Eindampfen des Filtrates der zurückbleibende Feststoff dreimal mit Diethylether extrahiert werden. Das Arsan 22c kristallisierte mit einer definierten Menge Fischerbase aus und konnte durch fortgesetzte Extraktion nicht weiter gereinigt werden. Daraufhin wurde die noch vorhandene Ausgangsverbindung durch Protonierung mit einer äquivalenten Menge Tetrafluoroborsäure in Diethylether in das Quartärsalz überführt und durch Heißextraktion abgetrennt.
Die Ausbeuten ließen sich durch Variation der Lösungsmittel (Diethylether, Acetonitril, Dimethylformamid), Reaktionstemperaturen (0 °C bis Rückflußtemperatur) und Reihenfolge der Eduktzugabe nicht erhöhen.

Tab. 3: Ausbeuten der Halogen-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphane und -arsane in Prozent, bezogen auf eingesetztes Phosphor- bzw. Arsen(III)-halogenid.

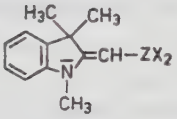
	21 (P)	22 (As)
a (Cl)	55 x)	7 z)
b (Br)	72 y)	27 y)
c (I)		40 y)

Reaktionen in

x) 1,2-Dichlorethan
y) Dichlormethan
z) Chloroform

Aus Tab. 3 wird deutlich, daß die Ausbeuten bei zunehmender Größe des Halogens steigen, des Gruppe-V-Heteroatoms jedoch fallen. Das ist möglicherweise auf die Bildung komplexer Anionen PX_4^- bzw. AsX_4^- zurückzuführen, die umso leichter eintritt, je größer das Zentralatom und je kleiner die Liganden sind. Auch Nebenreaktionen auf der Stufe der vermutlich

intermediär gebildeten Monosubstitutionsprodukte 23 sind denkbar.



Z = P, As
X = Cl, Br, I

23

Die Arsane 22a und 22b fallen als gelbe, 22c als rotes Pulver an, mit Schmelzpunkten, die ähnlich den Phosphanen 21a und 21b zwischen 170 °C und 190 °C liegen, wobei zum Teil schon vor dem Schmelzen Zersetzungserscheinungen zu beobachten sind. Wegen ihrer extremen Hydrolyseempfindlichkeit müssen alle diese Verbindungen unter Inertgas gehandhabt und aufbewahrt werden.

3.2 Spektroskopische Eigenschaften der Halogenphosphane und -arsane

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurden die Halogenphosphane 21a und 21b eingehend spektroskopisch untersucht [44].
Die damaligen experimentellen Befunde ließen in vielen Fällen keine endgültigen Schlüsse über ihre Ursachen zu. Heute können jedoch, im Licht neugewonnener Erkenntnisse, definitive Aussagen über die Stereochemie und das dynamische Verhalten der Verbindungen getroffen werden.

In Abb. 5 ist das ^{1}H-NMR-Spektrum des Chlor-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphans 21a, aufgenommen in Deuterochloroform, dargestellt. Deutlich sind die Signale zweier nicht äquivalenter Heterocyclen zu erkennen. Die intensiveren Singuletts bei 1.75, 3.19 und das Dublett bei 5.19 ppm werden durch die Wasserstoffatome 15,16-H, 14-H und 10-H erzeugt. Den gleichen Atomen zuzuordnen sind die etwa um den Faktor 12 intensitätsschwächeren Signale bei 1.38, 3.75 und 5.07 ppm. Die Aufspaltungen kommen durch Kopplung mit dem

Phosphoratom zustande (^{31}P hat einen Kernspin von I = 1/2). Nach den in Kapitel 2 für die Stereochemie abgeleiteten Regeln muß der in höherer Konzentration vorliegende Heterocyclus (E)-Konfiguration, der andere (Z)-Konfiguration besitzen. Denn im ersten Fall ist die N-Methylgruppe, im zweiten Fall sind die geminalen Methylgruppen chemisch nur wenig verschieden von denen der Fischerbase (siehe Tab. 5, S. 29). Außerdem liegt das Methinprotonensignal der (Z)-Form erwartungsgemäß gegenüber dem der (E)-Form zu hohem Feld verschoben.

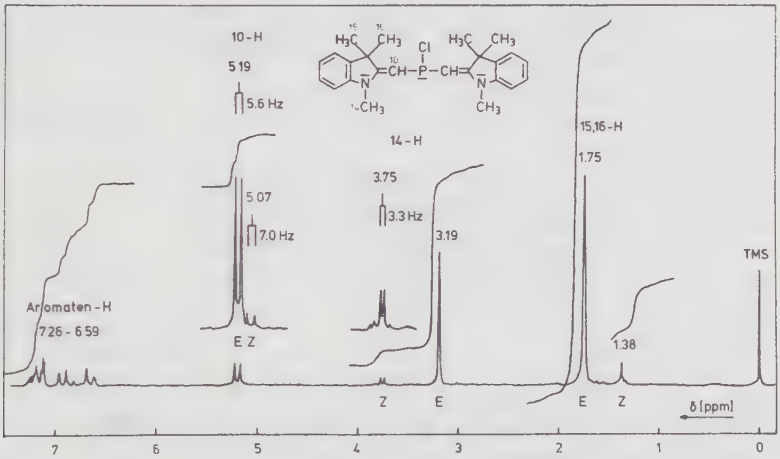
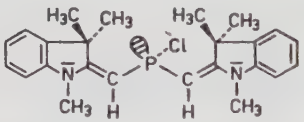


Abb. 5: ^{1}H-NMR-Spektrum des Chlor-bis(1,3,3-trimethylindolin--2-ylidenmethyl)phosphans 21a in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FT), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

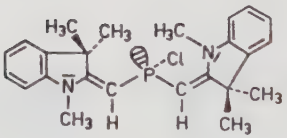
In Verbindung 21a treten die Indolinreste naturgemäß paarweise auf, so daß sich die Frage stellt, welche der in Abb. 6 gezeigten Kombinationen NMR-spektroskopisch zu beobachten sind.

Das Hauptisomere muß (E,E)-Konfiguration besitzen, da es nach den vorstehenden Erläuterungen mindestens einen (E)-konfigurierten Heterocyclus enthält und das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 5) kein

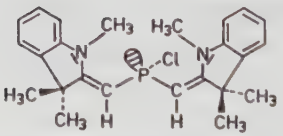
gleichintensives Signal einer (Z)-Form aufweist. Ob das Nebenisomere (E,Z)- oder (Z,Z)-Konfiguration hat, ist nicht leicht zu entscheiden. Bei einer (E,Z)-Verbindung sollten zwar neben den Signalen des (Z)-Strukturelementes gleichintensive des dazugehörigen (E)-Teils auftreten, doch können letztere zufällig isochron sein mit den ohnehin etwas verbreiterten Signalen des (E,E)-Phosphans. Auch das ^{13}C-NMR-Spektrum gibt keinen weiteren Aufschluß zu dieser Frage, da dort das zweite Isomere gar nicht zu beobachten ist.



(E,E)



(E,Z)



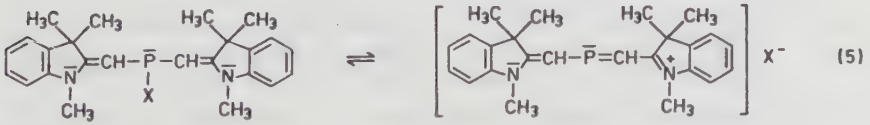
(Z,Z)

Abb. 6: Mögliche Konfigurationsisomere des Chlor-bis(1,3,3--trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphans 21a.

Mit Sicherheit sind jedoch, soweit es die NMR-spektroskopische Nachweisgrenze zuläßt, nicht mehr als zwei Isomere vorhanden, da man im ^{31}P-NMR-Spektrum von 21a nur zwei Signale findet, eines bei 85.4 und ein weniger intensives bei 91.2 ppm. Es ist so gut wie ausgeschlossen, daß sich unter dem großen ^{31}P-Signal

noch das eines dritten Isomeren verbirgt, da ein Konfigurationswechsel an der Doppelbindung des Indolinrestes eine relativ starke Verschiebung im ^{31}P-NMR-Spektrum hervorruft, wie die Differenz von 5.8 ppm der beiden zu beobachtenden Signale deutlich macht. Bei drei Isomeren hätte man daher auch drei ^{31}P-NMR-Signale mit etwa gleichen Abständen erwartet. Das Intensitätsverhältnis der beiden ^{31}P-NMR-Signale von ca. 6 : 1 und das aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum zwischen (E)- und (Z)-Formen entnommene von ca. 12 : 1 sind ein Indiz dafür, daß das Nebenisomere (E,Z)-Konfiguration besitzen kann, obwohl schwer abzuschätzen ist, inwieweit unterschiedliche Relaxationen der Phosphoratome die gemessenen Integrale verfälschen. Die Frage nach der Konfiguration des geringer konzentrierten Isomeren von 21a wird im Zusammenhang mit den entsprechenden Halogenarsanen nochmals angesprochen werden.

Beim Bromphosphan 21b kann in Deuterochloroform nur das (E,E)-Isomere ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Signale von 10-H und 14-H sind gegenüber denen der Chlorverbindung etwas zu tiefem Feld verschoben (Tab. 5) und wie das von 15,16-H ziemlich stark verbreitert, was auch für die ^{31}P-NMR-Signale bei 103.7 (E,E) und 111.7 ppm (E,Z- bzw. Z,Z) zutrifft. Das Ausbleiben eines zweiten Isomeren im ^{1}H-NMR-Spektrum und die Signalverbreiterungen sind eine Folge dynamischer Prozesse, die durch die in polaren Lösungsmitteln leicht als Anionen abspaltbaren Halogenatome hervorgerufen werden. UV/VIS-spektroskopisch nachweisbar, besteht nämlich in Chloroform ein Gleichgewicht zwischen den Halogenphosphanen 21 und dem Phosphacyanin 13c (X^- statt BF_4^-), das besonders bei der Bromverbindung schon zu einigen Prozent auf der rechten Seite liegt (Gl. 5).



21 ⇌ 13c (5)

Dieser schnelle Ionisations-Rekombinationsprozeß ist auch für die scheinbare Inversion der Konfiguration am Phosphoratom verantwortlich, die zu einer Äquilibrierung der sonst diastereotopen geminalen Methylgruppen führt. Im unpolaren Lösungsmittel Hexadeuterobenzol, in dem ein solches Ionisationsgleichgewicht nicht beobachtet wird, erscheinen daher in den ^{1}H-NMR-Spektren für die Wasserstoffatome 15-H und 16-H getrennte Signale. Die Umwandlung der (E/Z)-Konfigurationsisomeren ineinander geschieht vermutlich, wie im Fall der in Kapitel 2 besprochenen Verbindungen, durch Protonenkatalyse.

Über die Konformationen der Halogenphosphane 21 geben die ^{1}H-^{31}P- und ^{13}C-^{31}P-Kopplungskonstanten einige weitere Informationen. Zahlreiche Untersuchungen bestätigten in der Vergangenheit, daß bei Phosphanen immer dann große Kopplungen auftreten, wenn das koppelnde Atom syn zum freien Elektronenpaar des Phosphors steht [61-66]. Das trifft insbesondere für die $^{2}J_{HP}$- und $^{2}J_{CP}$-Werte zu, deren Bestimmung schon eine Reihe systematischer Arbeiten galten [67-71].
Für die (E,E)-Isomeren von 21a und 21b findet man nun große Kopplungskonstanten von 39.8 bzw. 37.5 Hz (Tab. 4) zwischen dem Phosphor und dem dazu β-ständigen Kohlenstoff C-2, während die über zwei Bindungen gehende Kopplung von ca. 6 Hz mit dem Methinwasserstoff 10-H relativ klein ist (bei syn-ständigen Wasserstoffatomen werden sonst Werte $\geq$20 Hz gefunden [67]).

Tab. 4: ^{1}H- und ^{13}C-^{31}P-Kopplungskonstanten in den Halogen-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphanen 21 in Hz.

	$^{2}J_{HP}$ 10-H	$^{5}J_{HP}$ 14-H	$^{1}J_{CP}$ C-10	$^{2}J_{CP}$ C-2	$^{4}J_{CP}$ C-15,16
21a (E)	5.6	0.0	23.4	39.8	15.8
21b (E)	6.2	0.0	28.0	37.5	15.5
21a (Z)	7.0	3.3			

Dieser Befund spricht für eine in Abb. 7 schematisch dargestellte Konformation, bei der α einen Wert nahe 0 ° und β einen Wert nahe 180 ° haben muß.

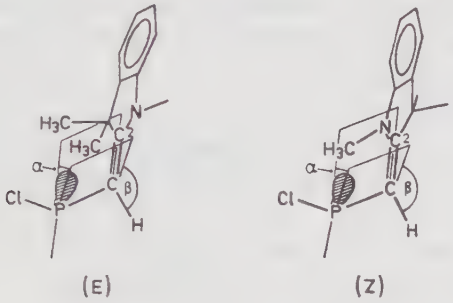


Abb. 7: Schematische Darstellung der Konformation an der P-C-Einfachbindung des Chlor-bis(1,3,3-trimethyl-indolin-2-ylidenmethyl)phosphans 21a bei (E)- und (Z)-Konfiguration an der exocyclischen Doppelbindung.

Dadurch gerät das freie Elektronenpaar automatisch auch in syn-Stellung zu den geminalen Methylgruppen, was die relativ großen $^{4}J_{CP}$-Kopplungen von 15.8 und 15.5 Hz erklären würde. Vom (Z)-konfigurierten Heterocyclus von 21a konnten die ^{13}C-NMR-Signale leider nicht beobachtet werden. Der kleine Wert für $^{2}J_{HP}$ legt aber auch hier eine anti-Stellung des P-Elektronenpaares zum Methinwasserstoff und eine syn-Stellung zum C-2-Kohlenstoff nahe. Die sich daraus ergebende syn-Anordnung des P-Elektronenpaares mit der N-Methylgruppe wäre mit der $^{5}J_{(14\text{-}H)P}$-Kopplung von 3.3 Hz vereinbar.
Insgesamt würden sich qualitativ die in Abb. 6 dargestellten Konformationen der (E,E)-, (E,Z)- bzw. (Z,Z)-Stereoisomeren ergeben, die auch anhand von Molekülmodellen die geringste Behinderung der beiden jeweils an den Phosphor gebundenen Heterocyclen erwarten lassen.

Im folgenden werden die NMR-Spektren der Halogenarsane 22a-c vorgestellt, die sich vom Gesamtbild und von den chemischen

Verschiebungen her nicht wesentlich von denen der Halogenphosphane 21a,b unterscheiden. Die Frage nach der Stereochemie an den Doppelbindungen ist jedoch bei allen drei Verbindungen lösbar.

Das in Abb. 8 gezeigte ^{1}H-NMR-Spektrum des Bromarsans 22b enthält die intensitätsstarken Singuletts des (E,E)-Isomeren bei 1.72 (15,16-H), 3.20 (14-H) und 5.69 ppm (10-H),sowie das Aromaten-Multiplett bei 6.59 - 7.27 ppm . Daneben erscheint der (Z)-konfigurierte Heterocyclus des geringer konzentrierten Isomeren, wie es aufgrund der in Kapitel 2 aufgestellten Regeln zu erwarten ist, bei 1.39 (15,16-H), 3.74 (14-H) und 5.55 ppm (10-H).

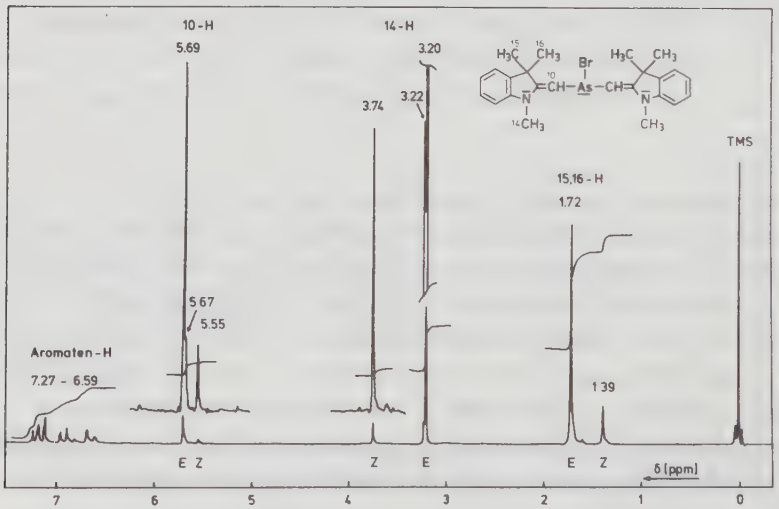
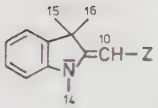


Abb. 8: ^{1}H-NMR-Spektrum des Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)arsans 22b in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FT), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Abweichend von den ^{1}H-NMR-Spektren der anderen Halogenphosphane und -arsane (Tab. 5) sind zwei weitere Signale bei 3.22 und

5.67 ppm vorhanden, die wegen ihrer chemischen Verschiebung den Atomen 14-H und 10-H eines (E)-konfigurierten Indolinrestes zugeordnet werden. Ihre Intensität, die genauso groß ist wie die der entsprechenden Signale des (Z)-Heterocyclus, ist ein weiteres Indiz dafür, daß bei 22b das geringer konzentrierte Isomere (E,Z)-konfiguriert ist.

Tab. 5: ^{1}H-NMR-Daten der Halogen-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphane und -arsane, gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS.



	10-H			14-H			15,16-H	
	(E,E)-Isomer	(E,Z)- bzw. (Z,Z)-Isomer		(E,E)-Isomer	(E,Z)- bzw. (Z,Z)-Isomer		(E,E)-Isomer	(E,Z)- bzw. (Z,Z)-Isomer
		E-Teil	Z-Teil		E-Teil	Z-Teil		Z-Teil
15a	3.84			2.98				1.33
21a	5.19		5.07	3.19		3.57	1.75	1.38
21b	5.42			3.22			1.75	
22a	5.60		5.47	3.15		3.68	1.70	1.39
22b	5.69	5.67	5.55	3.20	3.22	3.74	1.72	1.39
22c	5.76		5.56	3.20		3.80	1.70	1.38

Noch deutlicher wird dies bei der Analyse des in Abb. 9 dargestellten ^{13}C-NMR-Spektrums von 22b. Von den für die Konstitution von 22b(E,E) zu erwartenden zwölf intensitätsstarken Signalen sind nur zehn zu beobachten, da C-15 und C-16 durch die bei den Halogenphosphanen besprochene Äquilibrierung der beiden diastereotopen Positionen nur ein Signal erzeugen und die N-Methylgruppen zufällig isochron mit den geminalen Methylgruppen sind.
Die Zuordnung des ^{13}C-NMR-Spektrums in bezug auf die unterschiedlichen Positionen der Indolinreste geschieht mit Hilfe des ^{1}H-gekoppelten Spektrums und durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen bereits interpretierter Spektren. Tab. 6 zeigt, daß sich die Signallagen der Halogenphosphane 21 und -arsane 22 nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

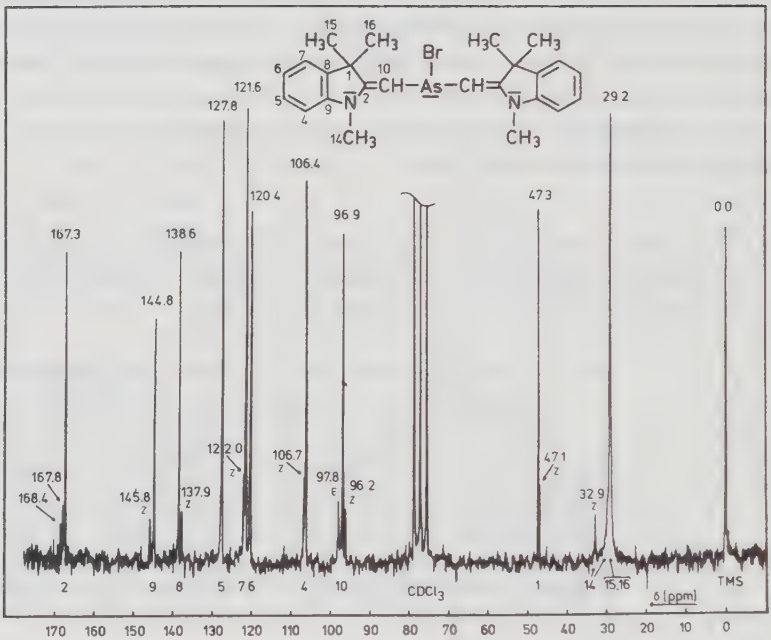
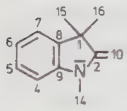


Abb. 9: ^{13}C-NMR-Spektrum des Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin--2-ylidenmethyl)arsans 22b in $CDCl_3$, aufgenommen am CFT-20, ^{1}H-breitbandentkoppelt, Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Im Gegensatz zu den Phosphanen 21 enthalten die ^{13}C-NMR-Spektren von 22 außer den Signalen des (E,E)-Isomeren auch noch die des (E,Z)-Isomeren, wie man am Beispiel von 22b (Abb. 9) erkennt. Und zwar gehört das Signal bei 32.9 ppm, das nach Ausweis des ^{1}H-gekoppelten Spektrums von einer N-Methylgruppe herrührt, wegen seiner Tieffeldlage zum (Z)-Heterocyclus. Bei den Kohlenstoffatomen C-10 und C-2 sind jeweils beide Signale des (E,Z)-Isomeren zu sehen; vermutlich deshalb, weil beide C-Atome sich sich sehr nahe am Arsenatom befinden und so den Einfluß des anders konfigurierten Heterocyclus am deutlichsten spüren. Die anderen, nur einzeln als Begleiter der großen Peaks

auftretenden Signale dürften dem (Z)-Molekülteil zuzuordnen sein, während die Resonanzfrequenzen der zugehörigen (E)-Form mit denen des (E,E)-Isomeren identisch sind. Bei C-2 ist keine stereospezifische Zuordnung der beiden kleinen Signale möglich. Bei C-10 sollte das zu höherem Feld verschobene (96.2 ppm) vom (Z)- und das bei tieferem Feld (97.8 ppm) vom (E)-Heterocyclus herrühren (siehe Kapitel 2).
Da bei 22a und 22c in den ^{13}C-NMR-Spektren für C-10 und C-2 auch je zwei Signale geringerer Intensität auftreten, handelt es sich bei allen drei Halogenarsanen jeweils um das (E,E)- und (E,Z)-Isomere.
Das ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmte Isomerenverhältnis ist bei 22a-c etwa gleich und beträgt ca. 2.5 : 1 (E,E : E,Z).
Man darf vermuten, daß auch die Halogenphosphane 21, wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit den Arsanen, als (E,E)- und (E,Z)-konfigurierte Verbindungen vorliegen.

Tab. 6: ^{13}C-Chemische Verschiebungen der Halogen-bis(1,3,3--trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphane 21 und -arsane 22, gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS.

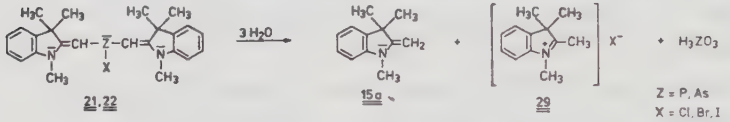


(E,E)	1	2	4	5	6	7	8	9	10	14	15	16
21a	44.0	162.7	104.8	127.5	118.3	121.7	137.5	146.3	73.1	28.6	29.9	29.9
21a	47.2	167.5	106.3	127.6	120.4	121.6	138.9	144.8	93.9	29.1	29.2	29.2
21b	47.4	167.9	106.6	127.6	120.7	121.6	138.9	144.6	94.4	29.3	28.5	28.5
22a	47.1	167.5	106.3	127.7	120.2	121.5	138.5	144.8	97.5	29.1	29.4	30.6
22b	47.3	167.3	106.4	127.8	120.4	121.6	138.6	144.8	96.9	29.2	29.2	29.2
22c	47.2	166.1	106.3	127.7	120.3	121.6	138.2	144.7	94.8	29.1	28.0	28.0

(E,Z)	1 (Z)	2(E) oder (Z)		4 (Z)	7 (Z)	8 (Z)	9 (Z)	10(E)	10(Z)	14(Z)	15,16(Z)
22a	47.7	167.8	168.3	106.5	121.9	137.7	145.8	98.4	96.7	33.1	
22b	47.1	167.8	168.4	106.7	122.0	137.9	145.8	97.8	96.2	32.9	
22c		166.9	167.3	106.6	122.0	137.8	145.7	95.5	94.2	32.3	28.8

3.3 Reaktionen der Halogenphosphane und -arsane

Die Hydrolyse von 21 und 22 führt, zumindest zum Teil, zur Fischerbase 15a und dem entsprechenden Quartärsalz (Gl.6), wobei zusätzlich noch Phosphorige bzw. Arsenige Säure oder ähnlich zusammengesetzte Produkte entstehen müssen (ausführlicher besprochen wird die Hydrolyse der analog reagierenden β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine).



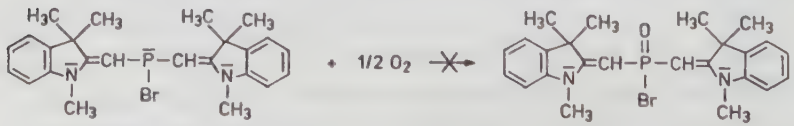
21, 22 — 15a — 29 (6)

Offenbar wird die Methingruppe durch Wasser elektrophil und der Phosphor nucleophil angegriffen. Diese Befunde belegen zum einen den noch vorhandenen Enamincharakter von 21 und 22, aber auch die elektronische Verwandtschaft zu den entsprechenden Cyaninen 13c,d , die, wie später erläutert wird, am meso-Heteroatom ein starkes Elektronendefizit besitzen.

Es wurde nun am Beispiel von 21b untersucht, ob der Phosphor trotz seiner offensichtlichen Positivierung einer Oxidation mit Sauerstoff zugänglich ist.
Reaktionen von 21 und 22 mit Phenyllithium sollten die Elektrophilie der Heteroatome bestätigen.

3.3.1 Oxidationsversuche mit dem Brom-bis(1,3,3-trimethyl-indolin-2-ylidenmethyl)phosphan

Gleichung (7) zeigt den möglichen Reaktionsverlauf einer Oxidation von 21b, mit dem Phosphanoxid 24 als Reaktionsprodukt.



21b — 24 (7)

Das Phosphan 21b wurde als Chlorbenzol-Suspension (war nur zum Teil löslich) einer reinen Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind im folgenden Schema zusammengefaßt:

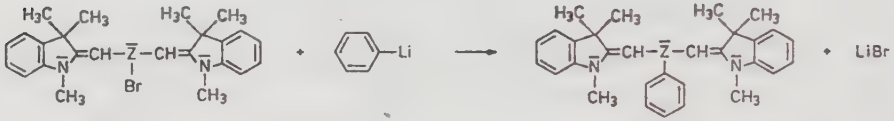
2 h Rühren bei Raumtemperatur —— kein O_2-Verbrauch
1 h Rühren bei 80 °C —— kein O_2-Verbrauch
2 1/2 h Rühren bei Bestrahlung mit Hg-Lampe unter Eiskühlung —— geringer O_2-Verbrauch
5 Tage Rühren bei Raumtemperatur und Tageslicht —— O_2-Verbrauch, entsprechend 1/2 Mol O_2 auf 1 Mol 21b

Die Aufarbeitung nach dem letzten Versuch ergab zu ca. 40 % , bezogen auf die heterocyclischen Endgruppen, das Quartärsalz der Fischerbase. Es ist aufgrund der langen Reaktionsdauer nicht ganz auszuschließen, daß es sich dabei um Hydrolyseprodukt handelte, das durch Feuchtigkeit entstand, die in die Apparatur eingedrungen war. Andernfalls muß man annehmen, daß das Ausgangsmaterial 21b mit gebildeten Hydroperoxiden zum Quartärsalz reagiert hat. Weitere Reaktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

Die Oxidationsversuche hatten als Resultat, daß das Bromphosphan 21b bei kurzer Einwirkung von Sauerstoff auch bei höherer Temperatur nicht reagiert. Erst bei starker Bestrahlung mit sichtbarem Licht oder längerem Kontakt mit Tageslicht tritt eine Reaktion mit Sauerstoff ein, die jedoch nicht 24 ergibt, sondern erklärt werden muß durch Oxidation der Indolinreste und Zerstörung des Molekülgerüstes.

3.3.2 Reaktion der Halogenphosphane und -arsane mit Phenyllithium

Das Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphan 21b und das entsprechende Arsan 22b ließen sich mit Phenyllithium in benzolischer Lösung bei 0 °C glatt zu den Phenylverbindungen 25 und 26 umsetzen (Gl. 8).



21b, 22b

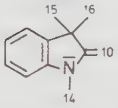
25 (Z=P)
26 (Z=As) (8)

Während das Reaktionsgemisch mit der Phosphorverbindung ohne weiteres wäßrig aufgearbeitet werden konnte, um das Lithiumsalz zu entfernen, war das Phenylarsan 26 gegen Hydrolyse nicht stabil (siehe Kapitel 3.3.4) und blieb nach dem Absaugen der Reaktionslösung und Eindampfen des Filtrates mit einer geringen Menge Lithiumbromid verunreinigt zurück, was durch einen unschmelzbaren Rückstand bei der Schmelzpunktbestimmung angezeigt wurde.
Das Phenylphosphan 25 erwies sich jedoch im Gegensatz zu 26 als oxidationsempfindlich (siehe Kapitel 3.3.5), so daß mit sauerstofffreiem Wasser aufgearbeitet werden mußte.
Beide Verbindungen fielen als weiße, feinkristalline Pulver an, die bei ca. 190 °C schmolzen und sich an der Luft schnell rot färbten.

3.3.3 Spektroskopische Eigenschaften des Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenylphosphans und -arsans

Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren des Phenylphosphans 25 und des -arsans 26 ähneln sehr denen der Halogenverbindungen 21 und 22. Anhand der in den Tabellen 7 und 8 aufgelisteten Daten sollen daher nur einige charakteristische Merkmale hervorgehoben werden.

Tab. 7: ^{1}H-NMR-Daten des Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenylphosphans 25 und des -arsans 26, gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS, in Klammern die ^{1}H-^{31}P-Kopplungskonstanten in Hz.



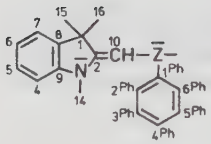
	Aromaten-H	10-H	14-H	15-H	16-H
25 (E,E)	6.52-7.57	4.67(6.2)	3.10	1.76(1.1)	1.76(1.1)
25 (E,Z), Z-Teil		4.56(5.4)	3.68	1.34	1.41
26 (E,E)	6.49-7.61	4.84	3.07	1.70	1.70

Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen der Indolinreste ist in Kenntnis der Verhältnisse bei 21 und 22 trivial. Die Signale des neu eingeführten Phenylrings bilden in den ^{1}H-NMR-Spektren einen Teil des Aromatenmultipletts und sind im ^{13}C-NMR-Spektrum aufgrund ihrer Intensitäten und Aufspaltungen durch die benachbarten Wasserstoffatome und den Phosphor zu erkennen. Lediglich die Zuordnung der beiden nahe beieinanderliegenden Peaks bei 127.5 und 128.1 ppm zu C-5 oder C-3^{Ph},5^{Ph} muß offen bleiben.

Sowohl ^{1}H- als auch ^{13}C-NMR-Spektrum des Phenylphosphans 25 enthalten die Signale zweier Isomerer. Das Phenylarsan 26 tritt dagegen nur in einer Konfiguration auf. Anhand der in Kapitel 2 aufgestellten Regeln und der Tatsache, daß im ^{13}C-NMR-Spektrum von 25 für C-10 neben dem Hauptsignal bei 89.0 ppm noch zwei kleinere Peaks zu sehen sind, folgt, daß das Phenylphosphan 25 (E,E)- und (E,Z)-konfiguriert ist. Das Phenylarsan besitzt ausschließlich (E,E)-Konfiguration.

Das für 25 ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmte Isomerenverhältnis von ca. 5 : 1 (E,E : E,Z) findet sich auch im ^{31}P-NMR-Spektrum wieder, in dem das Signal bei -54.2 ppm etwa um den Faktor 5 stärker ist als das bei -52.5 ppm . Auffallend ist dabei die drastische Hochfeldverschiebung der ^{31}P-NMR-Signale relativ zu denen der Halogenphosphane 21a,b (δ>80 ppm). Die Resonanzfrequenzen von 25 liegen damit im Bereich der Trialkyl- bzw. Triarylphosphane [72] und erklären die relativ leichte Oxidierbarkeit des Phosphoratoms in 25 (Kapitel 3.3.5).

Tab. 8: ^{13}C-NMR-Daten des Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenylphosphans 25 und des -arsans 26, gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS, in Klammern die $^{3}J^{13}C\text{-}^{31}P$-Kopplungskonstanten in Hz.



	25 (E,E)-Isomer	25 (E,Z)-Isomer (E)-Teil	25 (E,Z)-Isomer (Z)-Teil	26 (E,E)-Isomer
C-1	45.9		46.1	46.0
C-2	164.5(34.9)			163.5
C-4	104.9		105.3	105.1
C-5	127.1		127.2	127.5 oder 128.1
C-6	118.7			118.8
C-7	121.2		121.4	121.5
C-8	138.3			138.4
C-9	145.1			145.8
C-10	89.0	89.3(1.6)	88.0(7.2)	90.9
C-14	28.9		33.5(29.5)	29.0
C-15	29.8(14.9)			29.8
C-16	28.8(10.6)			29.3
C-1^{Ph}	147.0(10.5)			147.4
C-2^{Ph},6^{Ph}	130.0(15.2)		129.8(15.6)	131.6
C-3^{Ph},5^{Ph}	127.4(4.3)		127.7(9.6)	128.1 oder 127.5
C-4^{Ph}	125.8			126.9

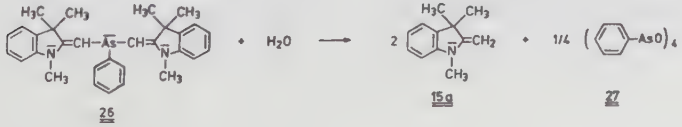
Zum Schluß seien noch einige bemerkenswerte Phosphorkopplungen in den NMR-Spektren von 25 angesprochen. Im Einklang mit der bei den Halogenphosphanen 21 diskutierten Konformation der (E,E)-Isomeren (Abb. 7), bei der das freie P-Elektronenpaar syn-ständig zu den geminalen Methylgruppen angeordnet ist, stehen für 25 der kleine $^{2}J_{HP}$-Wert von 6.2 Hz und die relativ

großen, über vier Bindungen gehenden Kopplungen des Phosphors mit C-15 und C-16 (14.9 und 10.6 Hz). Im Gegensatz zu 21 koppeln in 25 auch die Wasserstoffatome H-15 und H-16 mit dem Phosphor über fünf Bindungen hinweg (1.1 Hz).
Erstaunlicherweise ist die über eine Bindung gehende Kopplung mit C-10 gleich null, wogegen die über zwei Bindungen gehende Kopplung mit 34.9 Hz denen von 21 gleicht (Tab. 4).
Beim (E,Z)-Isomeren fällt auf, daß die Wasserstoffatome der N-Methylgruppe (Z-Teil) im Gegensatz zu den Halogenphosphanen 21 ein Singulett bilden, während zum entsprechenden Kohlenstoffatom eine große Kopplung von 29.5 Hz besteht.

Die ^{13}C-chemischen Verschiebungen der Phenylringe von 25 und 26 und deren ^{13}C-^{31}P-Kopplungskonstanten sind denen im Triphenylphosphan [73] sehr ähnlich.

3.3.4 Hydrolyse des Phenylarsans

Bei der Beschreibung der Synthese des Phenylarsans 26 wurde bereits die Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindung angedeutet. Um den dabei stattfindenden Reaktionsablauf aufzuklären, wurde die benzolische Lösung einer definierten Menge an 26 mit Wasser geschüttelt und das nach Trocknen und Einengen der organischen Phase zurückbleibende Öl mit etwas Petrolether versetzt. Aus der so erhaltenen Lösung fiel im Kühlschrank nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag aus, der durch Schmelzpunkt, Elementaranalyse (C,H), ^1H-NMR-Spektrum und Massenspektrum (FD; M+1-Peak) als das schon bekannte tetramere Phenylarsenoxid 27 [74] identifiziert wurde. Die zurückbleibende Petroletherlösung enthielt, laut ^1H-NMR-Spektrum, ausschließlich Fischerbase (15a). Danach ergibt sich der in Gleichung (9) skizzierte Reaktionsverlauf.

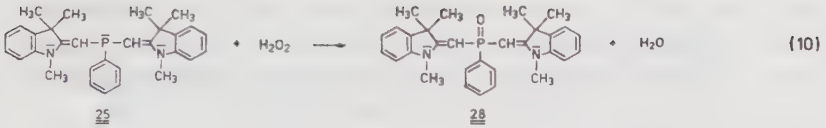


26 15a 27 (9)

3.3.5 Oxidation des Phenylphosphans

Bei der Darstellung des Phenylphosphans 25 fällt die Verbindung zunächst in benzolischer Lösung zusammen mit suspendiertem Lithiumbromid an (siehe 3.3.2). Eine eingedampfte Probe des Reaktionsgemisches ergab in Deuterochloroform ein einwandfreies ^{1}H-NMR-Spektrum von 25. Nachdem die NMR-Lösung drei Stunden in einer offenen Porzellanschale der Luft ausgesetzt worden war, wurden in einem erneut aufgenommenen Spektrum fast ausschließlich die Signale des Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)-phenylphosphanoxids 28 gefunden, wobei die Konstitution der beobachteten Verbindung zu diesem Zeitpunkt noch unsicher war. Seltsamerweise ließ sich diese Oxidation mit dem gereinigten und isolierten Phenylphosphan 25 nicht mehr reproduzieren. Das ^{1}H-NMR-Spektrum einer sauberen Probe von 25 in Deuterochloroform veränderte nach fünfzehnminütigem Durchleiten von Sauerstoff durch die Lösung sein Aussehen nicht. Nachdem die Probe zwei Tage an der Luft gestanden hatte, erschienen im ^{1}H-NMR-Spektrum neben den Signalen der unveränderten Ausgangsverbindung 25 gleichstarke Signale der Fischerbase 15a. Offenbar ist die reine Verbindung 25 gegen Sauerstoff relativ unempfindlich, wird jedoch in Lösung bei längerem Stehen an der Luft, wie das Phenylarsan 26, langsam hydrolysiert. Im trockenen Zustand, in einem gewöhnlichen Präparategläschen aufbewahrt, blieb das Phenylphosphan 25 ein Jahr lang unverändert.

Um die zu einer Konstitutionsermittlung des anfänglich beobachteten Oxidationsproduktes notwendige Menge der Verbindung zu erhalten, wurde 25 mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Aceton umgesetzt. Dabei entstand nach Gleichung (10) in ca. 10proz. Ausbeute das in Aceton schwerlösliche Phosphanoxid 28 als weiße, feinkristalline Festsubstanz, mit einem Schmelzpunkt von 194 - 197 °C, dessen Konstitution durch Elementaranalyse, ^{1}H-NMR-Spektrum, ^{31}P-NMR-Spektrum und vor allem durch das Massenspektrum (FD; M^+-Peak) gesichert werden konnte.



25 28 (10)

3.3.6 Spektroskopische Eigenschaften des Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenylphosphanoxids

Das in Abb. 10 dargestellte ^{31}P-NMR-Spektrum von 28 enthält drei dicht beieinanderliegende Signale im ungefähren Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1 . Die Resonanzfrequenzen liegen in einem Bereich, der für alkyl- bzw. arylsubstituierte Phosphanoxide charakteristisch ist (δ(Triphenylphosphanoxid) = 24 ppm [72]).

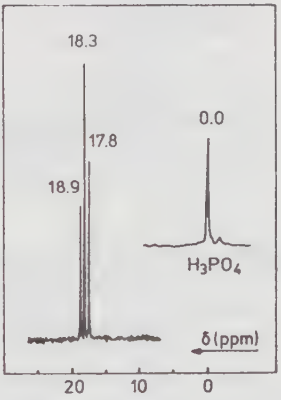


Abb. 10: ^{31}P-NMR-Spektrum des Bis-(1,3,3-trimethylindolin-2--ylidenmethyl)phenylphosphanoxids 28 in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100, ^{1}H-breitbandentkoppelt, Standard: externe 85proz. Phosphorsäure, Lock : ^{19}F (extern).

Offensichtlich sind bei 28 alle drei möglichen Konfigurationsisomere verwirklicht. Setzt man die Additivität von Substituenteneffekten bei der ^{31}P-NMR-Spektroskopie voraus, dann muß das mittlere Signal bei 18.3 ppm dem gemischten Isomeren (E,Z) zugeordnet werden. Die beiden äußeren bei 17.8

und 18.9 ppm gehören somit zur (E,E)- und (Z,Z)-Verbindung, wobei die genaue Zuordnung offenbleibt. Die Peaks haben mit $\Delta\delta$= 0.5 und 0.6 ppm etwa gleiche Abstände voneinander, wie es in Kapitel 3.2 (S. 25) für das Auftreten von drei Isomeren vorausgesagt wurde.

Das in Abb. 11 wiedergegebene ^{1}H-NMR-Spektrum von 28 bestätigt die Interpretation der ^{31}P-NMR-Daten.

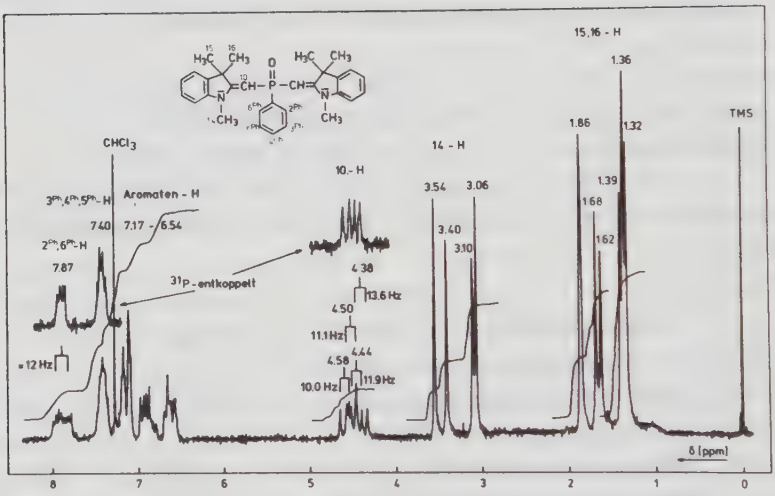


Abb. 11: ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis(1,3,3-trimethylindolin-2--ylidenmethyl)phenylphosphanoxids 28 in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FT), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Man erkennt vier Gruppen von Signalen, die von hohem zu tiefem Feld den Wasserstoffatomen 15,16-H, 14-H, 10-H und denen der Aromaten zuzuordnen sind. Für die N-Methylgruppe erhält man vier, etwa gleichintensive Singuletts bei 3.06, 3.10, 3.40 und 3.54 ppm, da bei einem Isomerenverhältnis von 1 : 2 : 1 für (E,E)-, (E,Z)- und (Z,Z)-Form vier verschiedene Heterocyclen zu erwarten sind, die alle in gleicher Konzentration vorliegen.

Ganz analog findet man vier gleichgroße Signale für die Methinprotonen 10-H, die durch Kopplung mit dem Phosphor (10-14 Hz) jeweils zu einem Dublett aufgespalten sind.

Die geminalen Methylgruppen 15-H und 16-H eines jeden Heterocyclus verhalten sich wie im Fall der Halogen- und Phenylphosphane und -arsane diastereotop zueinander und sollten wegen der bekannten Konfigurationsstabilität der Phosphanoxide Anlaß zu acht verschiedenen Signalen sein. Beobachtet werden aber nur sechs Singuletts bei 1.32, 1.36, 1.39, 1.62, 1.68 und 1.86 ppm, wobei die Signale bei 1.36 und 1.86 ppm, wie deren Intensität zeigt, jeweils von zwei isochronen Methylgruppen herrühren.

Im Aromatenbereich sind die beiden Multipletts des Phenylrings bei 7.40 und 7.87 ppm von dem der Indolinreste bei 6.54 - 7.17 ppm aufgrund von Phosphorkopplungen unterscheidbar. Die Absorptionsbande bei tieferem Feld, die nach Vergleich der Halbwertsbreiten im ^{31}P-entkoppelten und -gekoppelten Spektrum eine durch den Phosphor verursachte Aufspaltung von ca. 12 Hz zeigt, wird den orthoständigen Phenylprotonen 2^{Ph},6^{Ph}-H zugeordnet und die zu höherem Feld verschobene, bei der durch eine kleine Phosphorkopplung lediglich die Struktur etwas verändert ist, muß, unter zusätzlicher Berücksichtigung der Signalintensitäten, zu den übrigen Wasserstoffatomen der Phenylgruppe gehören.

Eine vollständige Zuordnung der einzelnen Signale zu den (E),(Z)-Heterocyclenarten ist nicht möglich, doch können, was 15-H, 16-H und 14-H betrifft, mit Hilfe der in Kapitel 2 aufgestellten Regeln Unterscheidungen zwischen (E)- und (Z)-konfigurierten Indolinresten gemacht werden. Demnach gehören die Singuletts bei 1.62, 1.68 und 1.86 ppm, für 15-H und 16-H, und die bei 3.06 und 3.10 ppm, für 14-H, jeweils (E)-Formen an, während, in der gleichen Reihenfolge der Wasserstoffatome, die Singuletts bei 1.32, 1.36 und 1.39 ppm und die bei 3.40 und 3.54 ppm durch (Z)-Formen erzeugt werden. In der Gruppe der Methinsignale ist sicher das linke einer (E)- und das rechte einer (Z)-Konfiguration zuzuordnen.

Bei den mittleren Signalen kann keine definitive Zuordnung getroffen werden.

Das komplexe ^{13}C-NMR-Spektrum von 28 läßt eine detaillierte Analyse aussichtslos erscheinen.

Das beim Phosphanoxid gefundene Isomerenverhältnis von ca. 1 : 2 : 1 entspricht einer statistischen Mischung energetisch gleichwertiger Konfigurationen. Dieser Fall tritt bei keinem der anderen untersuchten, monosubstituierten 1,3,3-Trialkyl-2-methylenindolinen auf, bei denen stets das (E)- gegenüber dem (Z)-Isomeren bevorzugt wird.

4 Darstellung der β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborate und ihre Eigenschaften im Vergleich zu denen der Carba- und Azaanaloga

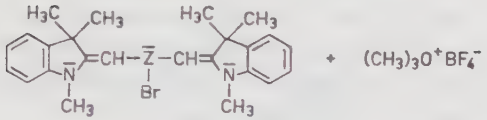
4.1 Darstellung der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen

Die β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine 13c und 13d lassen sich unter Ausnutzung der teilweisen Ionisation der Vorstufen 21 und 22 in polaren Lösungsmitteln darstellen (Kapitel 3.2, S. 25).

Das in Lösungen von 21 und 22 in Dichlormethan oder Chloroform neben dem Farbstoffkation entstehende Halogenidion wird durch Trimethyloxonium-tetrafluoroborat leicht alkyliert und so dem Ionisationsgleichgewicht entzogen (Gl. 11). Zurück bleiben die Farbstoffkationen mit dem nicht nucleophilen Tetrafluoroborat als Anion. Als Nebenprodukte entstehen die einfach abtrennbaren Gase Dimethylether und Brommethan.

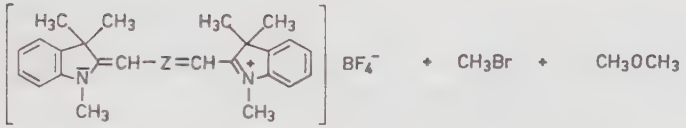
Die Reaktionen wurden entsprechend Gleichung (11) mit den Bromverbindungen 21b und 22b durchgeführt, da diese am

besten zugänglich waren und nach Handversuchen die glatteste Umsetzung erwarten ließen.



21b, 22b

Z = P, As (11)



13

Das Phosphacyanin 13c, das als schwarzes, feinkristallines Pulver anfiel, ergab eine korrekte Elementaranalyse und mit der Konstitution vereinbare ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren [44].

Das Arsacyanin 13d, das in Dichlormethan dargestellt wurde, kristallisierte nach dem Überschichten der Reaktionslösung mit Diethylether binnen einiger Tage in Form großer, leuchtend roter Kristalle aus, die noch ein halbes Mol Dichlormethan enthielten. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 10^{-4} Torr und 70 °C blieben feine schwarze Kristalle zurück, die sich in Chloroform mit blauer Farbe lösen und wie das Phosphacyanin 13c extrem feuchtigkeitsempfindlich sind.
Anhand der folgenden Spektrendiskussion wird gezeigt, daß 13d in Lösung nur zum Teil monomer vorliegt.

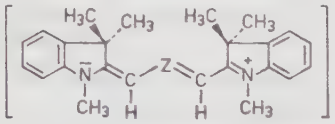
4.2 Spektroskopische Eigenschaften der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen im Vergleich zu denen der Carba- und Azaanaloga

Die NMR-Daten der β-Carba-, β-Aza- und β-Phospha-trimethincyanin-Farbstoffe 13a-c wurden bereits in meiner Diplomarbeit [44] vorgestellt. Sie sollen daher im folgenden nur in tabellarischer Form aufgeführt und in den wesentlichen Merkmalen phänomenologisch beschrieben werden. Eine ausführliche Diskussion spektraler Parameter wird in Kapitel 6.2 an Hand der Trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen durchgeführt, deren spektroskopische Eigenschaften, was den Cyaninchromophor angeht, denen der in diesem Kapitel zu behandelnden Farbstoffen 13a-d weitgehend gleichen.
Das neuartige Arsacyanin 13d wird jedoch wegen seiner bei 14d nicht auftretenden ungewöhnlichen Eigenschaften einer detaillierten Diskussion unterzogen.
Die UV/VIS-Spektren der Trimethincyanine 13a-d werden in Kapitel 4.2.3 vorgestellt, aber nur im Hinblick auf das β-Arsa-trimethincyanin eingehender betrachtet. Auch hier wird auf Kapitel 6.2 verwiesen, in dem die UV/VIS-Daten der analogen Trimethincyanine 14a-d im einzelnen diskutiert werden.
Spektrale Daten, die geeignet erscheinen, die Stereochemie von 13a-d an der Polymethinkette zu klären, werden in Kapitel 7 erneut aufgegriffen.

4.2.1 ^{1}H-NMR-Spektren der Trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen

Die in Tab. 9 dargestellten ^{1}H-chemischen Verschiebungen der Trimethincyanine 13a-d zeigen, wie die Konstitution der Verbindungen erwarten läßt, Singuletts bei 1.72 - 1.83 ppm für 15,16-H und bei 3.70 - 3.88 ppm für 14-H. Die Signale für 10-H bei 6.73 - 9.10 ppm sind je nach Verbindungstyp Singuletts (13b,d) oder durch Kopplungen mit einem benachbarten

Wasserstoff- (13a) oder Phosphoratom (13c) je zu einem Dublett aufgespalten. Die Aromaten-Multipletts sind relativ schmal und wegen ihrer komplexen und überlagerten Aufspaltungsmuster nicht im Detail interpretierbar.



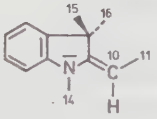
13

	Z
a	CH
b	N
c	P
d	As

Tab. 9: ^{1}H-NMR-Daten der β-Carba- [75], β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium--tetrafluoroborate 13a-d, gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS, Elektronegativitäten (EN) der meso-Atome nach ALLRED und ROCHOW [76].

	Aromaten-H	10-H	14-H	15,16-H	EN
13a (CH) a)	7.32-7.56	6.73 b)	3.70	1.72	2.50
13b (N)	7.20-7.50	8.12	3.88	1.83	3.07
13c (P)	7.26-7.52	8.01 c)	3.76	1.80	2.06
13d (As)	7.1-7.6 d)	9.10	3.71	1.77	2.20

a) δ(11-H)= 8.40 ppm (t, 13.4 Hz)
b) $^3J_{HH}$= 13.4 Hz (d)
c) $^2J_{HP}$= 15.0 Hz (d)
d) nicht genau bestimmbar



Bis auf die chemischen Verschiebungen der beiden Methinprotonen sind die ^{1}H-NMR-Spektren von 13a-d nahezu identisch. Die zunehmende Tieffeldverschiebung der Signale von 10-H beim Übergang von 13a über 13c zu 13d steht im Widerspruch zu der Reihenfolge, die konventionelle Element-Elektronegativitäten

erwarten lassen. Sie kann jedoch, wie in Kapitel 6 ausführlicher dargelegt wird, durch zunehmende Anisotropieeffekte der Elemente höherer Ordnungszahl erklärt werden. Die Lage des 10-H-NMR-Signals des Azacyanins 13b, die relativ zum Carbacyanin 13a bei tieferem Feld zu finden ist, steht im Einklang mit der höheren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Kohlenstoff.

Nachdem die ^{1}H-NMR-Daten aller vier Trimethincyanin-Farbstoffe 13a-d im Zusammenhang vorgestellt wurden, möchte ich mich nunmehr auf das Arsacyanin 13d konzentrieren, dessen spektroskopische Eigenschaften von denen der anderen Cyanine 13a-c in einer Beziehung abweichen.
Wie die beiden in Abb. 12 dargestellten, bei unterschiedlichen Konzentrationen aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren deutlich machen, sind die Signale von 13d nur bei sehr großer Verdünnung der NMR-Lösung erkennbar (unteres Spektrum). Der Verdünnungsgrad wurde auf ähnliche Weise eingestellt, wie es im experimentellen Teil (Abschnitt 1.3.3) für die UV/VIS-Messungen erläutert wird. Bei den Verunreinigungen handelt es sich um Diethylether und vermutlich andere flüchtige Substanzen, die sich durch die Art und Weise der Verdünnungsoperation in der Probe angereichert haben.
Das bei einer für ^{1}H-NMR-Messungen üblichen Konzentration von ca. 10^{-1} mol/l aufgenommene Spektrum (Abb. 12, oben) zeigt gegenüber dem vorher beschriebenen ein völlig verändertes Aussehen. Bis auf das Rest-Protonensignal des Lösungsmittels und das Signal des in der verwendeten Substanzprobe noch vorhandenen Kristall-Dichlormethans sind alle Absorptionsbanden außerordentlich breit und in ihrer Anzahl und Lage nicht mit der Struktur von 13d vereinbar. Besonders augenfällig ist dabei das Fehlen des Tieffeldsignals für die Methinprotonen bei 9.10 ppm.
Die Konzentrationsabhängigkeit des ^{1}H-NMR-Spektrums von 13d kann nur als Folge eines Gleichgewichts erklärt werden, das zwischen der Cyaninform und dimeren oder anderen oligomeren Moleküleinheiten besteht und das bei großer Verdünnung auf die Seite des Monomeren verschoben wird.

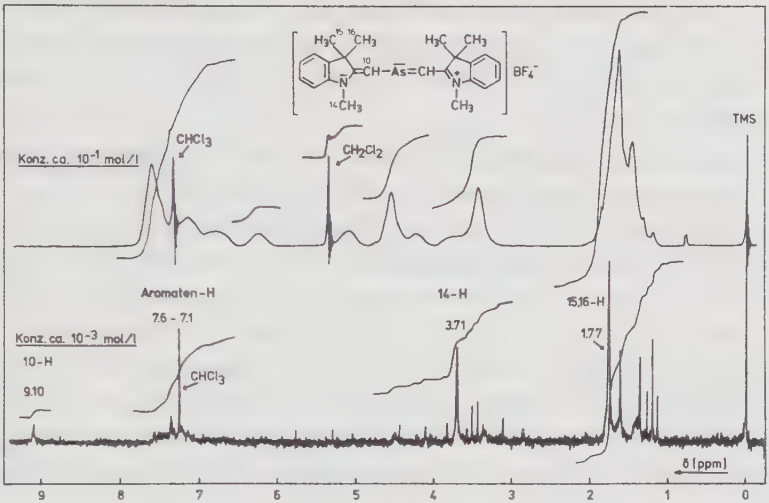


Abb. 12: ^{1}H-NMR-Spektren des β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborats 13d in $CDCl_3$; oberes Spektrum: aufgenommen am VARIAN T-60 (FS) bei einer Konzentration von ca. 10^{-1} mol/l, Standard: TMS, ungelockt; unteres Spektrum: aufgenommen am XL-100 (FT) bei einer Konzentration von ca. 10^{-3} mol/l, Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

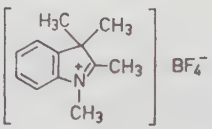
Über die Natur solcher Assoziate gibt das bei hoher Konzentration aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum nur spärliche Hinweise. Der Signalberg im Aliphatenbereich bei ca. 1.7 ppm rührt sicherlich von geminalen Methylgruppen her, deren Lage sich bei einer Oligomerisierung, an der vermutlich das π-System der Polymethinkette beteiligt ist, nur unwesentlich verändern sollte. Aufgrund von relativer Intensität und Lage muß man die beiden Absorptionsbanden bei ca. 3.4 und 4.5 ppm zwei unterschiedlichen Sorten von N-Methylgruppen zuordnen. Die bei höherem Feld erscheinende sollte einem Amin- oder Enamin-Strukturelement angehören, während die Lage des Tieffeldsignals auf eine

Methylammonium-Gruppierung hinweist. Eine weitergehende Analyse des in Abb. 12 (oben) dargestellten Spektrums ist nicht möglich. Auch Tieftemperatur-^{1}H-NMR-Spektren in [D_3]Acetonitril brachten keine endgültigen Aufschlüsse über Art und Anzahl der Oligomeren des Arsacyanins 13d.

Die Untersuchungen sind dabei durch den schwer kontrollierbaren Reinheitsgrad der Verbindung erschwert. Außerdem ist die Auswahl der Lösungsmittel stark eingeschränkt, da 13d in unpolaren Solventien nahezu unlöslich ist, bei vielen polaren jedoch eine Reaktion oder zumindest eine Koordination mit dem Arsenatom nicht ausgeschlossen werden kann, das wegen seiner Stellung im Periodensystem [77] und seiner Position im π-System der Polymethinkette (siehe Kapitel 6.2.3 und 6.3) eine hohe Lewis-Acidität aufweist. Die Temperaturempfindlichkeit von 13d macht auch die Aufnahme von Hochtemperaturspektren unmöglich.

4.2.2 ^{13}C-NMR-Spektren der Trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen

In Tabelle 10 sind die ^{13}C-NMR-Daten der Trimethincyanine 13a-c gemeinsam mit denen der Fischerbase 15a und des Quartärsalzes 29 wiedergegeben.



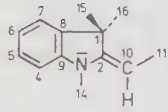
29

Vom Arsacyanin 13d wurde kein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen, da die Verbindung bei der für eine ^{13}C-NMR-Messung erforderlichen hohen Konzentration überwiegend nicht monomer vorliegt.

Die elf nicht äquivalenten Kohlenstoffatome jedes der Cyanine 13a-c verursachen auch elf unterscheidbare ^{13}C-NMR-Signale. Eine Zuordnung der Resonanzfrequenzen von 13b und 13c ist durch

Vergleich mit den schon früher zugeordneten ^{13}C-NMR-Spektren von 15a, 13a und 29 leicht möglich [53] (siehe auch Tab. 6). Die ^{13}C-NMR-Spektren der Trimethincyanine 13a-c unterscheiden sich kaum voneinander. Lediglich für C-10 treten bei den δ-Werten der Verbindungen 13b und 13c erhebliche Abweichungen zu 13a auf, ähnlich wie das für die entsprechenden Wasserstoffatome der Fall war. Auf diese Problematik wird bei der Behandlung der Trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen eingegangen (Kapitel 6.2.2), bei denen auch die ^{13}C-NMR-Daten des Arsacyanins 14d zur Verfügung stehen.

Tab. 10: ^{13}C-NMR-Daten der β-Carba- [75], β-Aza- und β-Phospha--bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborate 13a-c und der Vergleichsverbindungen 15a und 29 [53], gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS.



a) δ(C-11)= 151.0 ppm
b) in [D_6]DMSO

	1	2	4	5	6	7	8	9	10	14	15,16
15a	44.0	162.7	104.8	127.5	118.3	121.7	137.5	146.3	73.1	28.6	29.9
13a a)	49.3	175.2	111.2	129.2	125.8	122.4	140.8	142.9	103.9	31.5	28.0
13b	50.2	172.9	111.5	128.8	126.4	122.2	141.4	142.6	128.8	32.0	25.9
13c	50.2	180.6	111.2	128.6	125.7	122.0	141.4	142.4	122.0	31.7	29.7
29 b)	54.0	196.2	115.0	128.9	129.4	123.2	141.7	142.1	13.7	34.4	21.6

4.2.3 UV/VIS-Spektren der Trimethincyanine mit Trimethylindolin-Endgruppen

Abb. 13 zeigt die UV/VIS-Spektren der Trimethincyanine 13a-d. Die Absorptionsdaten für die Phospha- und Arsacyanine 13c und 13d wurden mit der im experimentellen Teil (Abschnitt 1.3.3) erläuterten Methode gewonnen. Dabei zeigte das Arsacyanin im Gegensatz zu 13a-c mit abnehmender Konzentration der

Meßlösung ein Ansteigen des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten, bezogen auf das Maximum der längstwelligen Absorptionsbande (Abb. 14). Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen, die bei der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des ^{1}H-NMR-Spektrums von 13d erhalten wurden. Das heißt, bei großer Verdünnung überwiegt die monomere Form der Verbindung, die dann als Cyaninfarbstoff Anlaß zu dem hohen ε-Wert für das längstwellige Absorptionsmaximum ist. Die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit des UV/VIS-Spektrums von 13d ergab ebenfalls keine Hinweise über die Zusammensetzung des Substanzgemisches bei hohen Konzentrationen.

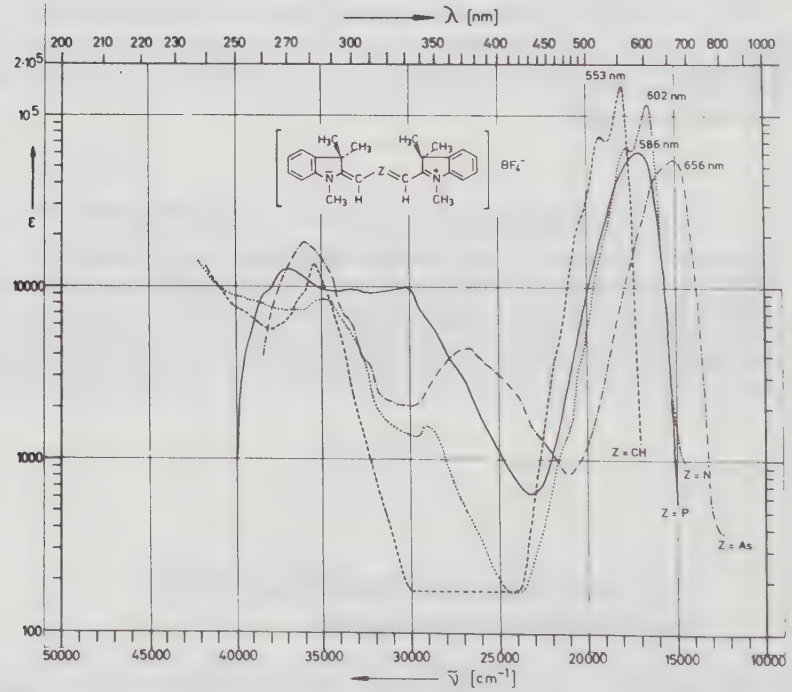


Abb. 13: UV/VIS-Spektren der β-Carba-, β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2yl)trimethinium--tetrafluoroborate, aufgenommen in Chloroform.

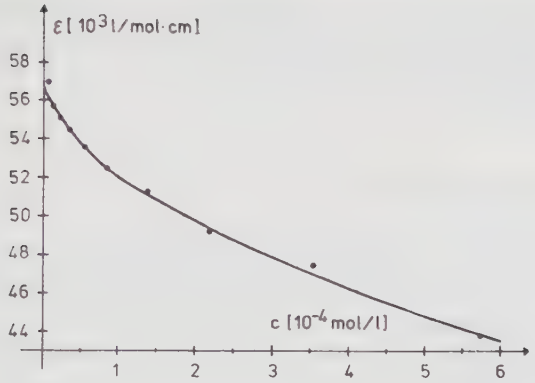


Abb. 14: Korrelation zwischen der Konzentration c des β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium--tetrafluoroborats 13d in Chloroform und dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε im Maximum der längstwelligen UV/VIS-Absorptionsbande von 13d.

Die in Abb. 13 gezeichnete Absorptionskurve für 13d entspringt einem bei höherer Konzentration aufgenommenen Spektrum, das auf die Konzentration c = 0 mol/l extrapoliert wurde.
Auffallend ist die für Trimethincyanine extrem langwellige Absorption des Arsacyanins bei 656 nm im Vergleich zu denen der anderen Cyanine. Da die Verhältnisse bei den Farbstoffen mit Triethylindolin-Endgruppen 14a-d ähnlich geartet sind, wird auch hier wie im Fall der NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf die Erörterungen in Kapitel 6.2 verwiesen.

5 Darstellung und Eigenschaften der Vorstufen für die β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl) trimethiniumfarbstoffe

5.1 Problemstellung

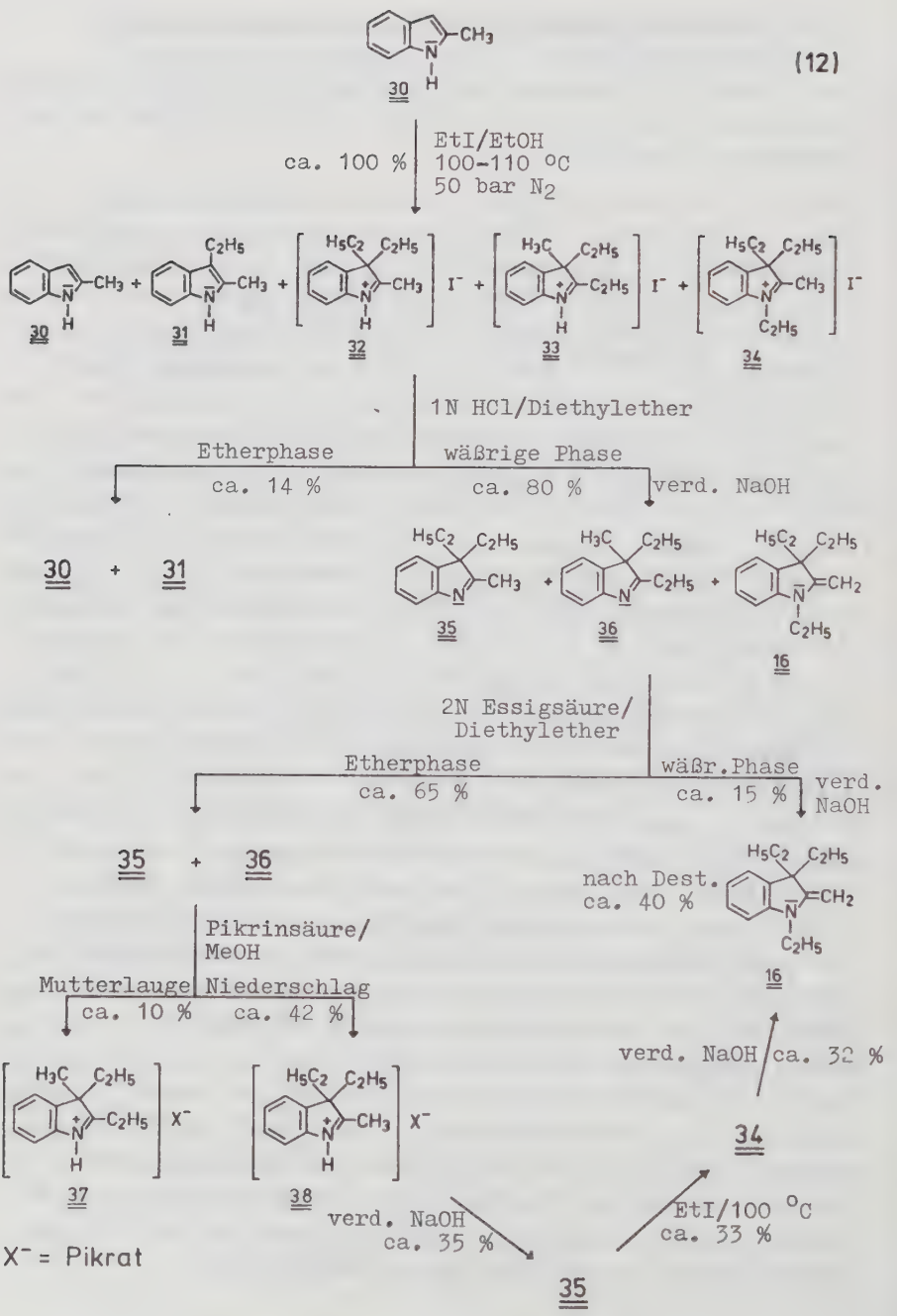
Das unerwartete Oligomerisierungsverhalten des Arsacyanins 13d und die damit verknüpften Schwierigkeiten bei der Charakterisierung der Verbindung ließen es notwendig erscheinen, das Molekülgerüst des Cyaninfarbstoffs so abzuwandeln, daß eine Aneinanderlagerung der Kationen unterbleiben sollte. Daß dazu keine einschneidenden Veränderungen notwendig sein würden, konnte durch den Nachweis der Existenz des monomeren 13d im Gleichgewicht mit höheraggregierten Molekülspezies wahrscheinlich gemacht werden (Kapitel 4.2).
Das ausschließlich monomere Vorliegen des Phosphacyanins 13c zeigt, daß die Tendenz zur Oligomerisierung bei 13d eine spezifische Eigenschaft des in den Chromophor eingefügten Arsenatoms ist, das daher auch Reaktionszentrum bei der Zusammenlagerung der Farbstoffmoleküle sein dürfte.
Es entstand der Gedanke, durch bessere sterische Abschirmung des meso-Heteroatoms ein monomeres Arsa-trimethincyanin gegenüber von Dimeren oder Oligomeren zu stabilisieren.

Wie sich zeigte, führte schon der Ersatz der drei Methylgruppen an jedem der beiden am Aufbau von 13d beteiligten Indolinreste durch Ethylgruppen zum gewünschten Erfolg.
Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des entsprechenden Arsacyanins 14d wurde das 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin 16 benötigt, das zwar in der Literatur beschrieben ist [78], dessen Synthese jedoch aus praktischen Gründen etwas verbessert werden mußte.

5.2 Darstellung des 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolins

Die Methode zur Gewinnung von 16 ist in Gleichung 12 schematisch wiedergegeben. Die Ausbeuteangaben beziehen sich immer auf das eingesetzte 2-Methylindol 30.

Nach der Umsetzung von 30 mit Iodethan im Autoklaven bei 100 - 110 °C und ca. 50 bar Stickstoffdruck erhielt man neben unumgesetztem 30 im wesentlichen die vier verschieden stark alkylierten bzw. umgelagerten Produkte 31 bis 34.
Die Indole 30 und 31 ließen sich, wie auch CIAMICIAN und PLANCHER fanden [78], wegen ihrer geringen Basizität durch Ausschütteln des eingeengten und dann in 1N Salzsäure aufgenommenen Reaktionsgemisches mit Diethylether entfernen, wobei die Salze 32 bis 34 in der wäßrigen Phase verblieben und durch verdünnte Natronlauge in die freien Basen 35, 36 und 16 überführt werden konnten. Die vorstehend genannten Autoren trennten nun die Indolenine 35 und 36 von dem Indolin 16 durch Acetylierung, Umkristallisieren bzw. Destillieren der Produkte und Rückführung der so getrennten Acetylderivate in die Basen 35 und 36 einerseits und 16 andererseits.
Dieses Verfahren erschien zu umständlich und war durch die Zahl der Reaktions- und Reinigungsschritte von erheblichem Ausbeuteverlust begleitet.
Es stellte sich heraus, daß man das Gemisch aus 35, 36 und 16 auch unter Ausnutzung der unterschiedlichen Basizitäten der Verbindungen in einfacher Weise auftrennen konnte. Durch 2N Essigsäure wurde nämlich selektiv 16 protoniert und ließ sich nach Ausschütteln der übrigen Basen mit Diethylether in Form der wäßrigen Phase abtrennen. 16 entstand dann durch Behandlung des Quartärsalzes (Acetates) mit verdünnter Natronlauge in ca. 15proz. Rohausbeute.
Die in der organischen Phase verbliebenen Indolenine 35 und 36 wurden in die Pikrate überführt, wobei 38 als das wesentlich schwerer lösliche Pikrat aus Methanol auskristallisierte.
Aus dem Niederschlag ließ sich mit verdünnter Natronlauge das nunmehr isomerenreine 35 zurückgewinnen und bei 100 °C unter Normaldruck mit Iodethan zu 34 weiteralkylieren.

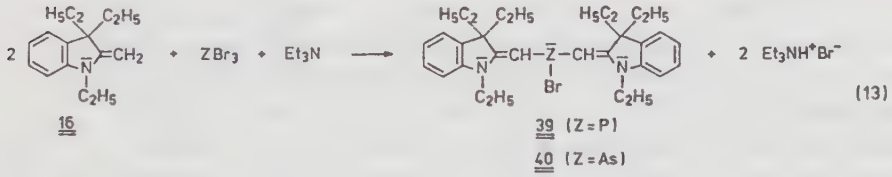

(12)
30
ca. 100 %
EtI/EtOH
100-110 °C
50 bar N2
30 + 31 + 32 I⁻ + 33 I⁻ + 34 I⁻
1N HCl/Diethylether
Etherphase
ca. 14 %
wäßrige Phase
ca. 80 %
verd. NaOH
30 + 31
35 + 36 + 16
2N Essigsäure/
Diethylether
Etherphase
ca. 65 %
wäßr.Phase
ca. 15 %
verd.
NaOH
35 + 36
nach Dest.
ca. 40 %
16
Pikrinsäure/
MeOH
Mutterlauge
ca. 10 %
Niederschlag
ca. 42 %
verd. NaOH
ca. 32 %
34
37
38
verd. NaOH
ca. 35 %
EtI/100 °C
ca. 33 %
X⁻ = Pikrat
35

Anschließend wurde das Indolin 16 aus dem Quartärsalz 34 durch verdünnte Natronlauge in Freiheit gesetzt (ca. 32 % Rohausbeute) und zusammen mit der schon isolierten Menge an 16 durch Destillation im Wasserstrahlvakuum gereinigt.

Das zur Synthese der nachfolgend beschriebenen Trimethincyanine notwendige Ausgangsmaterial 16 konnte auf diese Weise in ca. 40proz. Ausbeute mit relativ geringem präparativem Aufwand gewonnen werden.

5.3 Darstellung des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yliden-methyl)phosphans und -arsans

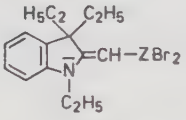
Die Vorstufen 39 und 40 für die β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine 14c und 14d ließen sich durch Umsetzung des heterocyclischen Enamins 16 mit Phosphor(III)- bzw. Arsen(III)-bromid und Triethylamin als Hilfsbase in Chloroform entsprechend Gleichung (13) erhalten.



(13)

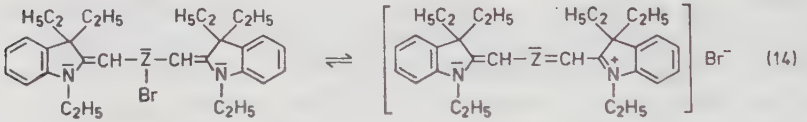
Die Isolierung der Produkte gelang durch Absaugen des entstandenen Ammoniumsalzes, Eindampfen des Filtrates und Extraktion des Rückstandes mit n-Pentan. 39 und 40 fielen aus den Extrakten in Form gelber, feinkristalliner Niederschläge aus, die nach dem Abtrennen der Mutterlauge und Trocknung im Vakuum relativ scharfe Schmelzpunkte bei 162 - 164 °C (39) und 151 - 153 °C (40) zeigten, wobei nur die Arsaverbindung 40 Zersetzungserscheinungen erkennen ließ.
Beide Substanzen ergaben korrekte Elementaranalysen und mit der Konstitution vereinbare spektrale Daten (Kapitel 5.4).

Die hohen Ausbeuten von 76 % (39) und 81 % (40) weisen auf einen glatteren Reaktionsverlauf als bei den Methylverbindungen 21 und 22 hin. Offenbar verhindert der sperrige Triethylheterocyclus besser als der Trimethylindolinrest Nebenreaktionen des vermutlich intermediär auftretenden Monosubstitutionsproduktes 41.



41 (Z = P, As)

Das Phosphan 39 löst sich in Chloroform mit tiefer, grünblauer Farbe, die auf eine teilweise Ionisation von 39 in Bromidion und Cyaninkation hinweist (Gl. 14).



39, 40 (Z = P, As) (14)

Die Blaufärbung der Chloroformlösung ist wesentlich intensiver als bei der entsprechenden Methylverbindung 21b und bestätigt damit die das Cyanin stabilisierende Eigenschaft des sperrigen Heterocyclus. Beim Arsan 40 ist in Chloroformlösung das Auftreten der Cyaninform nur im UV/VIS-Spektrum in einer Schulterandeutung bei ca. 650 nm zu erkennen (zum UV/VIS-Spektrum des Cyanins siehe 6.2.4). Die Lösungen von 39 und 40 in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sind gelb gefärbt.

Die Verbindungen 39 und 40 sind zwar etwas weniger wasserempfindlich als 21b und 22b, müssen jedoch ebenfalls unter Reinststickstoff aufbewahrt und gehandhabt werden. Qualitative Hydrolyseversuche von 39 und 40 ergaben, daß ähnlich wie bei den Methylverbindungen und den daraus herstellbaren Cyaninfarbstoffen nach Angriff eines Wassermoleküls am Phosphor- bzw. Arsenatom Protonierung der Methingruppen und Spaltung der

Heteroatom-Kohlenstoff-Bindungen erfolgen. Eine genauere Untersuchung der Reaktionen mit Wasser wurde anhand der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine durchgeführt (Kapitel 6.3).

5.4 Spektroskopische Eigenschaften des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphans und -arsans

Nicht nur im chemischen Verhalten, sondern auch in den spektroskopischen Eigenschaften drückt sich die nahe Verwandtschaft der Ethylverbindungen 39 und 40 mit den entsprechenden Methylderivaten 21 und 22 aus. Dies wird durch die in den Abbildungen 15 bis 18 wiedergegebenen ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von 39 und 40 im Vergleich zu den NMR-Daten von 21 und 22 (Tab. 4,5 und 6) deutlich.

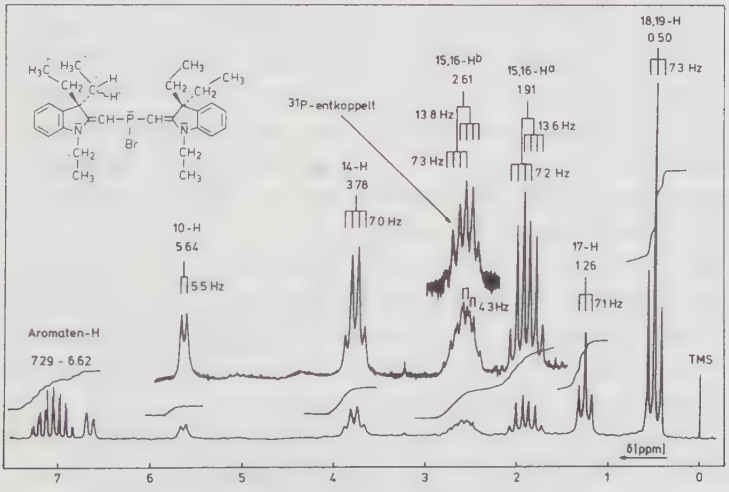


Abb. 15: ^{1}H-NMR-Spektrum des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphans 39 in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FT), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Bromphosphans 39 (Abb. 15) besteht aus sechs durch Nachbarkerne aufgespaltenen Signalen und einem Aromaten-Multiplett. Das Triplett bei 0.50 ppm wird aufgrund seiner Intensität und Multiplizität den Methylprotonen 18,19-H der geminalen Ethylgruppen zugeordnet. Seine Resonanzfrequenz liegt für eine aliphatische Methylgruppe bei ungewöhnlich hohem Feld. Wie ein Molekülmodell von 39 zeigt, kommen als Ursachen dafür die Anisotropieeffekte der Benzolringe oder der exocyclischen Doppelbindungen in Frage, in deren Wirkungsbereiche die genannten Methylgruppen bei geeigneten Konformationen des Moleküls gelangen können.

Die zugehörigen Methylenprotonen 15,16-H rufen zwei unterschiedliche Signale bei 1.91 und 2.61 ppm hervor, die jeweils aus einem Dublett von Quartett bestehen, wobei das Tieffeldsignal noch eine zusätzliche Dublettaufspaltung von 4.3 Hz durch das Phosphoratom erfährt, wie durch Aufnahme eines ^{31}P-entkoppelten Spektrums nachgewiesen werden konnte. Die beiden Multipletts rühren nun keineswegs von zwei chemisch verschiedenen Methylengruppen her, sondern werden, wie Entkopplungsexperimente an einer ähnlichen Verbindung (1,3,3-Triethyl-2-acetonyliden-indolin) zeigten, durch zwei diastereotope Wasserstoffatome ein und derselben Methylengruppe erzeugt. Damit im Einklang stehen auch die Aufspaltungsmuster der beiden Signale im ^{31}P-entkoppelten Spektrum, die jeweils durch eine geminale Kopplungskonstante von 13.6 - 13.8 Hz und eine vicinale von 7.2 - 7.3 Hz gekennzeichnet sind.

Ersetzt man nämlich beispielsweise eines der vier 15,16-H-Wasserstoffatome an einer der Endgruppen durch ein anderes Atom, so werden dadurch insgesamt drei Chiralitätszentren erzeugt: eines an C-15 bzw. C-16, ein zweites an C-1 und ein drittes am sp^{3}-hybridisierten Phosphoratom.

Die somit ebenfalls diastereotopen geminalen Ethylgruppen äquilibrieren sehr schnell über das Gleichgewicht zwischen dem Phosphan 39 und dem Cyanin 14c (Gl. 14). In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, in denen eine Ionisation von 39 nicht beobachtet wird, sind dementsprechend die Signale der geminalen Ethylgruppen

verbreitert und stärker aufgespalten oder gänzlich unstrukturiert (siehe ^{1}H-NMR-Daten im experimentellen Teil, Versuch 5.3).

Die N-Ethylgruppen von 39 geben Anlaß zu einem Triplett bei 1.26 ppm und einem Quartett bei 3.78 ppm.
Das Methinsignal bei 5.64 ppm ist wie erwartet durch den Phosphor zu einem Dublett aufgespalten ($^2J_{HP}$ = 5.5 Hz). Die Signale eines zweiten Isomeren sind in dem in Deuterochloroform aufgenommenen NMR-Spektrum nicht zu erkennen, wohl aber bei Verwendung der vorher erwähnten unpolaren Lösungsmittel.
Die relative Lage der Isomerensignale von 39 in Hexadeuterobenzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff ist genauso beschaffen wie es das ^{1}H-NMR-Spektrum des Bromarsans 40 in Abb. 16 aufweist.

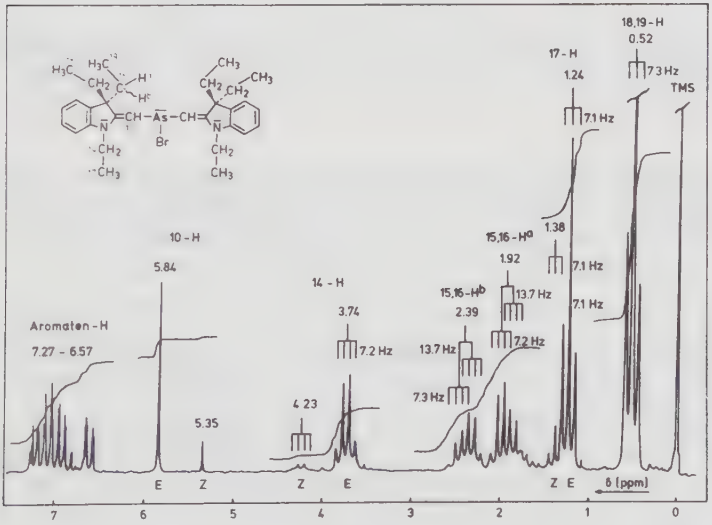


Abb. 16: ^{1}H-NMR-Spektrum des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin--2-ylidenmethyl)arsans 40 in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FT), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 40 (Abb. 16) ist das Methinsignal 10-H des Nebenisomeren (5.35 ppm) gegenüber dem des Hauptisomeren (5.84 ppm) zu hohem Feld verschoben, während für 14-H die Verhältnisse genau umgekehrt sind. Dort liegt die Resonanzfrequenz des kleineren Quartetts mit 4.23 ppm gegenüber der des größeren Signals bei 3.74 ppm zu tiefem Feld hin verschoben.
In Kapitel 2 wurde angedeutet, daß sich die Schlußfolgerungen in bezug auf die Stereochemie an den exocyclischen Doppelbindungen der Trimethylindolinreste auch auf die Triethylverbindungen übertragen lassen. Demnach sind die Hauptisomeren von 39 und 40 (E,E)-konfiguriert, während von den Nebenisomeren jeweils die Signale eines (Z)-Heterocyclus zu sehen sind, zu denen auch das in Abb. 16 sichtbare, zum Teil verdeckte Triplett bei 1.38 ppm für 17-H zu zählen ist.
In den anderen Bereichen ist das ^{1}H-NMR-Spektrum von 40 außer der fehlenden Heteroatomkopplung mit dem von 39 nahezu deckungsgleich.

Eine entsprechende Ähnlichkeit besteht zwischen den in den Abb. 17 und 18 dargestellten ^{13}C-NMR-Spektren von 39 und 40, die sich ihrerseits nur im Alkylbereich von denen der Methylverbindungen 21b und 22b (Tab. 6) unterscheiden.
Beide ^{13}C-NMR-Spektren lassen nur die (E,E)-Isomeren von 39 und 40 erkennen. Die Zuordnung der Signale in den Alkylbereichen kann eindeutig über die Aufspaltungen in den ^{1}H-gekoppelten Spektren vorgenommen werden.
Wie die Signale der geminalen Methylgruppen bei 21b spalten auch die der entsprechenden Methylenkohlenstoffe C-15,16 bei 39 mit einer relativ großen ^{31}P-^{13}C-Kopplungskonstanten von 16.1 Hz zu einem Dublett auf. Dieser Befund, sowie die Phosphorkopplungen von 38.1 Hz für C-2 und im ^{1}H-NMR-Spektrum die von 4.3 Hz für 15,16-H^{b} und von 5.5 Hz für 10-H, die alle praktisch identisch sind mit denen von 21b, zeigen, daß auch das hier betrachtete Phosphan 39 in einer Konformation vorliegt, bei der das freie Elektronenpaar am Phosphor syn-ständig zu C-2 und den geminalen Methylengruppen und in anti-Position zu 10-H angeordnet ist.

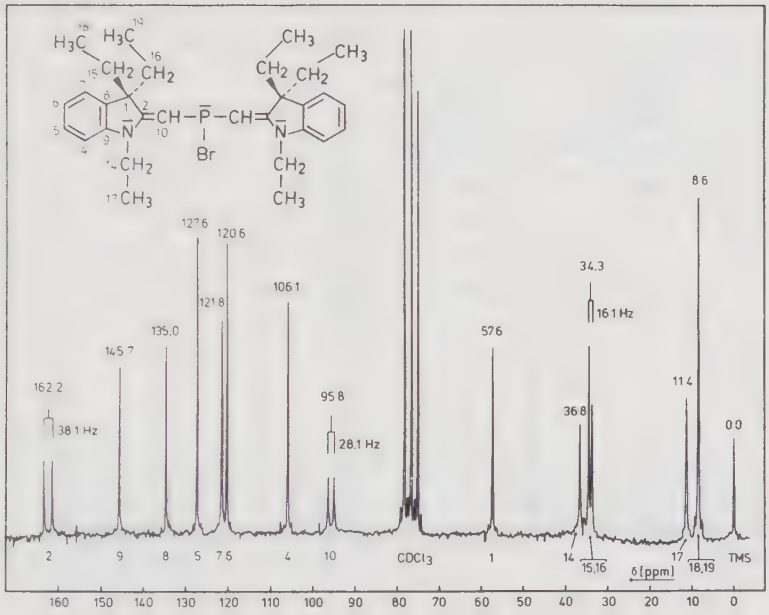


Abb. 17: ^{13}C-NMR-Spektrum des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphans 39 in $CDCl_3$, aufgenommen am CFT-20, Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Die ^{31}P-NMR-Daten von 39, die in Deuterochloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Hexadeuterobenzol ermittelt wurden, sind in Tab. 11 aufgelistet und liegen in dem von 21b her erwarteten Bereich.

Tab. 11: ^{31}P-chemische Verschiebungen des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphans 39; δ-Werte in ppm relativ zu externer 85proz. Phosphorsäure.

Lösungsmittel	(E,E)-Isomer	(E,Z)- oder (Z,Z)-Isomer
$CDCl_3$	109.6	
CCl_4	77.4	84.5
C_6D_6	81.2	88.4

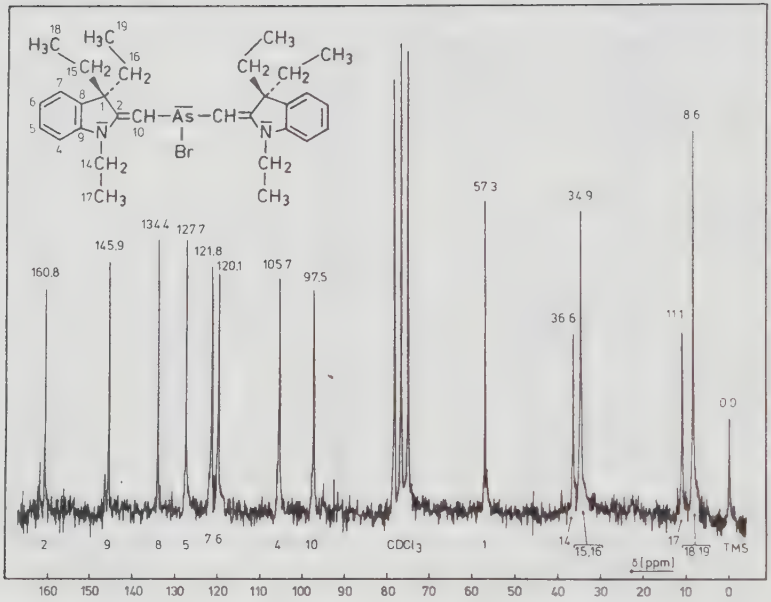


Abb. 18: ^{13}C-NMR-Spektrum des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)arsans 40 in $CDCl_3$, aufgenommen am CFT-20, Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Die sorgfältige Analyse der Integralspektren des in Tetrachlorkohlenstoff und Hexadeuterobenzol gelösten Phosphans ergab für die ^{31}P-NMR-Messungen Intensitätsverhältnisse von 4.8 : 1.0 (CCl_4) und 5.2 : 1.0 (C_6D_6) zwischen Haupt- und Nebensignalen und für die ^{1}H-NMR-Messung solche von 7.1 : 1.0 (CCl_4) und 7.8 : 1.0 (C_6D_6) zwischen den Signalen der (E)- und (Z)-konfigurierten Indolinreste.

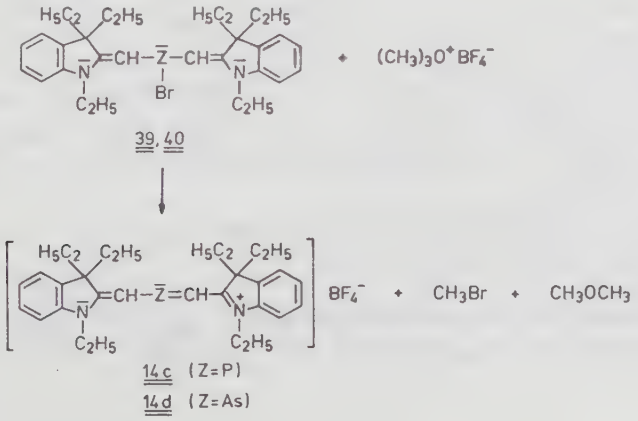
Beim Vorliegen einer (Z,Z)-Verbindung als geringer konzentriertes Isomeres hätte man in beiden NMR-Spektrenarten etwa gleichgroße Integralverhältnisse erwartet, während bei einem (E,Z)-Phosphan das Intensitätsverhältnis zwischen (E)- und (Z)-Formen im ^{1}H-NMR-Spektrum mehr als doppelt so groß hätte sein müssen wie

im ^{31}P-NMR-Spektrum das Verhältnis zwischen (E,E)- und (E,Z)-Isomer. Das experimentelle Resultat liegt nun gerade in der Mitte zwischen den Erwartungswerten und ist damit keine Hilfe bei der Konfigurationszuordnung des Nebenisomeren von 39. Schuld an diesem Dilemma sind möglicherweise besondere Relaxationsphänomene bei den Phosphoratomen, die eine Korrelation zwischen Integralhöhen in den Spektren und den relativen Konzentrationen der Verbindungen verhindern(siehe aber Kapitel 3.2 und 3.3.3).

6 Darstellung der β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-bis-(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborate und ihre Eigenschaften im Vergleich zu denen des Carbaanalogons

6.1 Darstellung der β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen

Das Bromphosphan 39 und das Bromarsan 40 lassen sich völlig analog zu den Methylverbindungen 21b und 22b mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat [79] zu den Trimethincyaninen 14c und 14d entsprechend Gleichung (15) umsetzen.



(15)

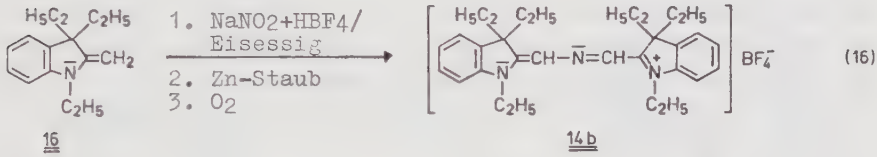
Das Oxoniumsalz alkyliert dabei die im Gleichgewicht (vgl. Gl. 14) der Vorstufen mit den Cyaninen vorhandenen Bromidionen, wobei neben den Farbstoffen als einzige Nebenprodukte Brommethan und Dimethylether entstehen, die gasförmig sind und keine Probleme bei der Aufarbeitung darstellen. Die Reaktion läuft quantitativ, ohne Nebenreaktionen (^{1}H-NMR), unter milden Bedingungen (ca. Raumtemperatur) ab und sollte daher hervorragend geeignet sein, in allen Fällen von Salzen, bei denen statt eines stark nucleophilen Anions das nicht nucleophile Tetrafluoroborat-Anion erwünscht ist, einen solchen Anionenaustausch zu erreichen. Einige Reaktionen dieses Typs sind in der Literatur beschrieben [80-83].

Die Darstellung der beiden Trimethincyanine 14c und 14d wurde in einer speziellen Apparatur vorgenommen (siehe experimenteller Teil, Abschnitt 1.3.2), die es erlaubte, unter inerten Bedingungen in einem Arbeitsgang die extrem hydrolyseempfindlichen Farbstoffe in Dichlormethan herzustellen, durch Filtration ihrer Lösungen die Restmenge des im Überschuß eingesetzten Oxoniumsalzes abzutrennen und durch Überschichten mit dem unpolaren n-Pentan zur langsamen Kristallisation zu bringen. Die Phospha- und Arsacyanine fielen bei dieser Methode in 89proz. (14c) bzw. 69proz. (14d) Ausbeute in Form von zum Teil millimetergroßen, metallischgrün glänzenden Kristallen an, die pro Mol Farbstoff noch 1/2 Mol Dichlormethan enthielten. Das Kristallösungsmittel ließ sich im Vakuum (10^{-4} Torr) bei 70 - 80 °C unter Erhalt der Kristallmorphologie vertreiben. Die Verbindungen erwiesen sich als analysenrein, so daß keine weiteren Reinigungsoperationen notwendig waren.

Beide Cyanine 14c und 14d lösen sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen mit tiefblauer Farbe. Sie sind im festen Zustand gegenüber denjenigen mit Trimethylindolin-Endgruppen an der Luft etwas beständiger.
Es zeigte sich, daß die Kristalle für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignet sind (Kapitel 7.3).

Das ebenfalls neuartige β-Aza-trimethincyanin 14b konnte nach der gleichen Methode gewonnen werden, die zur Darstellung

von 13b benutzt wurde [84]. Der Farbstoff 14b entstand in einer Eintopfreaktion durch Umsetzung von 16 mit Natriumnitrit und Tetrafluoroborsäure in Eisessig, Reduktion des Zwischenproduktes durch Zink-Staub und anschließende Oxidation mit Sauerstoff in ca. 8proz. Ausbeute in Form großer, metallischblau glänzender Kristalle vom Schmelzpunkt 236 - 240 °C (aus Methanol) (Gl. 16).



16 14b (16)

6.2 Spektroskopische Eigenschaften der β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen im Vergleich zu denen des Carbaanalogons

6.2.1 ^{1}H-NMR-Spektren der Trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen

Die Signale der in den Abb. 19 bis 22 dargestellten ^{1}H-NMR-Spektren sind auf folgende Weise den Wasserstoffatomen der Trimethincyanine 14a-d zuzuordnen:

Die intensitätsstarken Tripletts bei hohem Feld (0.43 - 0.50 ppm) rühren von den Methylprotonen der geminalen Ethylgruppen her und verdanken ihre Aufspaltung von 7.2 bzw. 7.3 Hz den benachbarten Methylenprotonen, deren Resonanzfrequenzen bei 2.13 - 2.62 ppm liegen. Da die beiden Wasserstoffatome 15,16-H einer jeden Methylengruppe diastereotop zueinander sind, geben sie außer beim Arsacyanin 14d, bei dem sie zufällig isochron sind, Anlaß zu zwei verschiedenen Signalen. Beim Azacyanin ist die Differenz ihrer chemischen Verschiebungen am größten, wodurch man zwei getrennte Dubletts von Quartetts findet, mit einer geminalen

Kopplungskonstanten von 13.5 Hz und einer vicinalen Kopplung, die mit der bei 18,19-H ermittelten übereinstimmt.
Bei den Carba- und Phosphacyaninen 14a und 14c bilden sich ABX_3- bzw. ABM_3X-Systeme aus, deren Parameter durch Spektrensimulation entschlüsselt wurden. Der B-Teil von 14c ist durch eine Kopplung von 3.6 Hz mit dem Phosphoratom zweifach aufgespalten.
Die Signalkombinationen aus Tripletts bei 1.46 - 1.52 ppm und den zugehörigen Quartetts bei 4.23 - 4.37 ppm werden durch die N-Ethylgruppen und die nicht näher charakterisierbaren Multipletts bei 7.10 - 7.62 ppm durch die Aromaten-Protonen hervorgerufen.

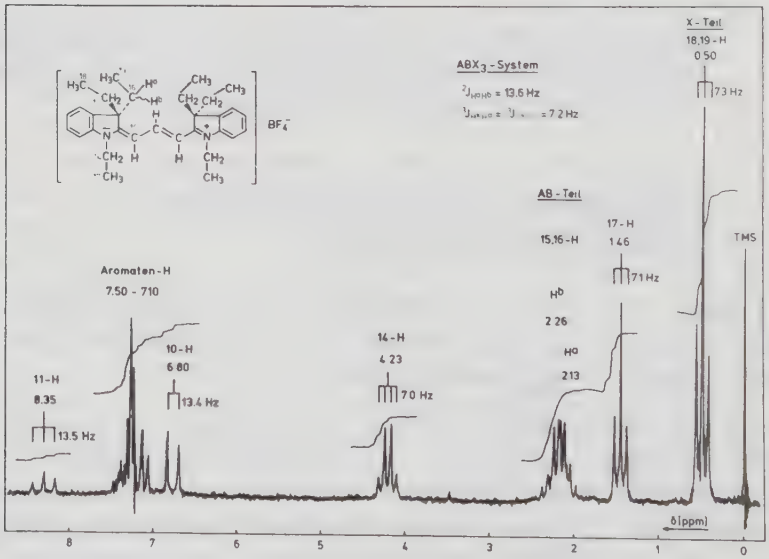


Abb. 19: ^{1}H-NMR-Spektrum des Bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborats 14a in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FS), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

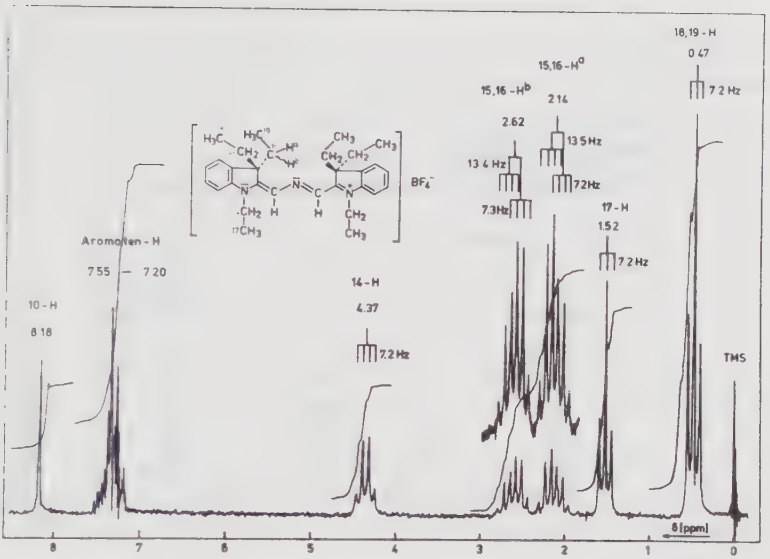


Abb. 20: ^{1}H-NMR-Spektrum des β-Aza-bis(1,3,3-triethylindolin--2-yl)trimethinium-tetrafluoroborats 14b in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FS), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

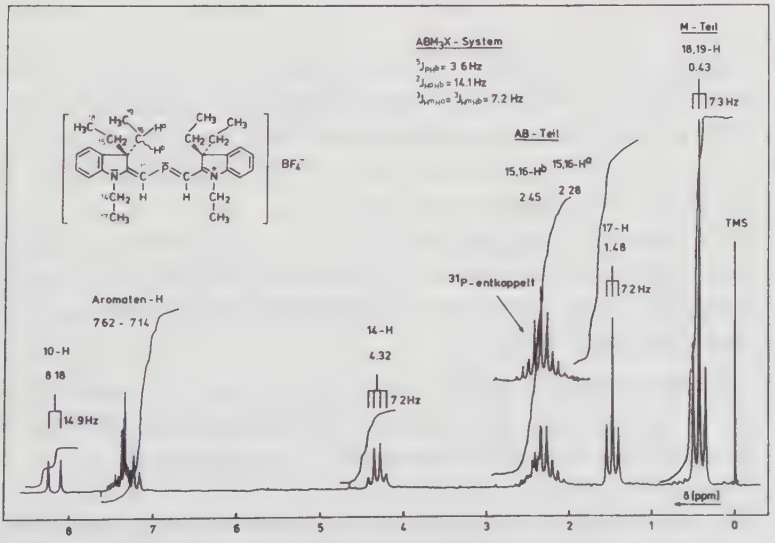


Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum des β-Phospha-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborats 14c in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FT), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

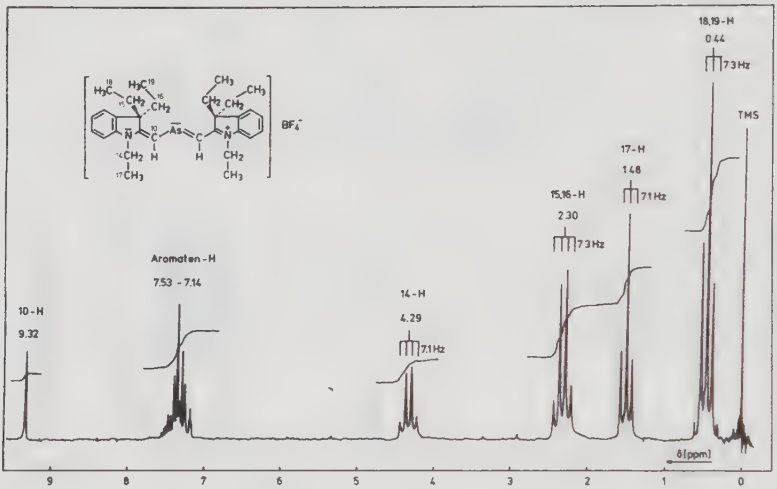


Abb. 22: ^{1}H-NMR-Spektrum des β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin--2-yl)trimethinium-tetrafluoroborats 14d in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FT), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Bis hierher sind keine signifikanten Unterschiede in den ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen 14a-d festzustellen. Anders sieht das für die Resonanzfrequenzen der Methinprotonen 10-H aus, die sich über einen großen δ-Bereich von 6.80 ppm bei 14a bis 9.32 ppm bei 14d erstrecken.
Das Methinsignal von 14c ist durch den Phosphor mit 14.9 Hz und das von 14a durch das vicinale Wasserstoffatom mit 13.4 Hz aufgespalten. Das Signal der meso-Methingruppe von 14a erscheint bei 8.35 ppm als Triplett.

Die ^{1}H-NMR-Daten der Farbstoffe 14a-d stehen im Einklang mit den in den Formelbildern wiedergegebenen Konstitutionen. Auf Fragen der Konfiguration wird in Kapitel 7 eingegangen.

In Tabelle 12 sind die chemischen Verschiebungen von 10-H der Cyanine 13a-d und 14a-d zusammen mit denen der orthoständigen Wasserstoffatome der entsprechenden Heterobenzole relativ zu den Werten der unsubstituierten Verbindungen (Z = CH) eingetragen.

Tab. 12: Relative chemische Verschiebungen der Protonen in Nachbarstellung zu den Heteroatomen in den Heterobenzolen 7 [30] und -cyaninen 13 und 14 in ppm und die relativen Elektronegativitäten (EN) der Heteroatome nach ALLRED und ROCHOW [76].

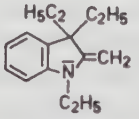
Z	CH	N	P	As
α-H von 7	0.00	0.92	1.24	2.31
10-H von 13	0.00	1.39	1.28	2.37
10-H von 14	0.00	1.38	1.38	2.52
EN	0.00	0.57	-0.44	-0.30

Die bemerkenswert großen Differenzen der chemischen Verschiebungen für die Methinprotonen werden durch zwei gegenläufige Effekte verursacht:
Man erkennt sehr deutlich die Parallelität im Verhalten zwischen den Benzol-Abkömmlingen einerseits und den Trimethincyaninen andererseits. Das Stickstoffatom führt im Vergleich zu einer Methingruppe in β-Position aufgrund seiner hohen Elektronegativität zu einer Tieffeldverschiebung des benachbarten Protonensignals. Bei gleicher Argumentation und Anwendung der EN-Skala von ALLRED und ROCHOW sollten die entsprechenden Resonanzfrequenzen der Phospha- und Arsaverbindungen zu höherem Feld verschoben sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Im Gegenteil, es tritt sogar eine Verschiebung zu tiefem Feld ein, die bei 13d und 14d sogar weitaus größer ist als die bei den Azaderivaten durch die Elektronegativität des N-Atoms verursachten.
Dieser zunächst erstaunliche experimentelle Befund läßt sich mit Anisotropieeffekten der Gruppe-V-Heteroatome erklären [85]. Die paramagnetischen Einflüsse auf die benachbarten Kerne werden mit steigender Ordnungszahl der Elemente größer und überkompensieren den gegenläufigen Elektronegativitätseinfluß.

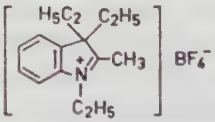
Es handelt sich dabei um eine ganz allgemeine Eigenschaft von Verbindungen, die Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems als dreibindige Komponenten mit der Koordinationszahl 2 enthalten (siehe z.B. Lit.-Zitate, die in der Einleitung zu entsprechenden Verbindungsklassen angegeben wurden).

6.2.2 ^{13}C-NMR-Spektren der Trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen

Die ^{13}C-NMR-Spektren der Trimethincyanine 14a-d sind sich in ihrem Aufbau so ähnlich, daß nur die der herausragenden β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine in den Abb. 23 und 24 wiedergegeben werden sollen.
Die ^{13}C-chemischen Verschiebungen aller vier Trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen sind zusammen mit denen der Vergleichsverbindungen 16 und 41 in Tabelle 13 zusammengestellt.



16



41

Die Kriterien für die Zuordnung der Signale sind zwar bei allen Indolinreste enthaltenden Verbindungen ungefähr gleich, doch sollen sie, wegen ihrer Wichtigkeit in Bezug auf die neuartigen meso-Heterocyanine nochmals angesprochen werden.

Die Resonanzfrequenzen der aliphatischen Kohlenstoffatome C-18,19 , C-17 , C-15,16 und C-14 lassen sich allesamt durch die Kopplungen mit den direkt gebundenen Protonen, in Verbindung mit den Signalintensitäten identifizieren.
Die Signale der quartären Kohlenstoffatome C-1 und C-2 haben so exponierte Lagen, daß eine Zuordnung aufgrund bekannter Einflüsse der chemischen Umgebung [73] und Vergleich mit bereits untersuchten ähnlichen Verbindungen [53] möglich ist.

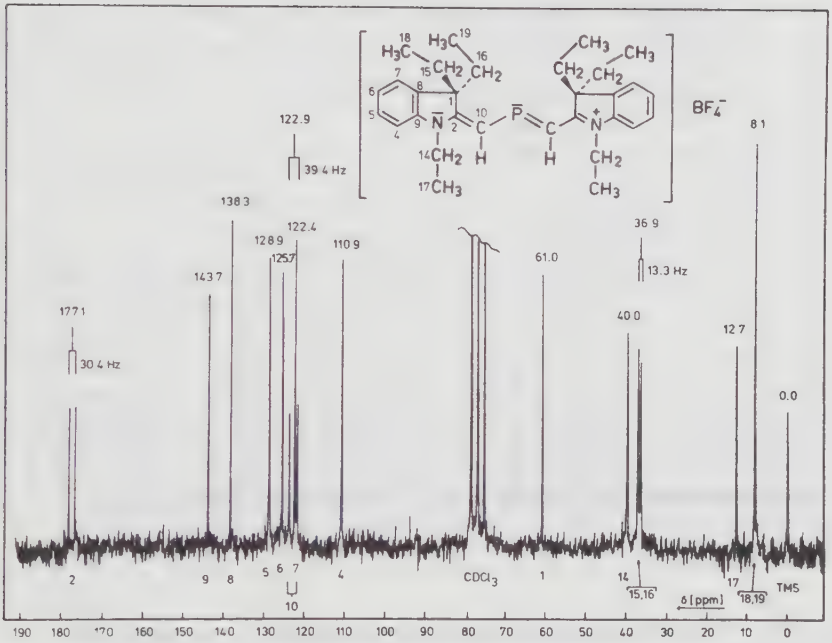


Abb. 23: ^{13}C-NMR-Spektrum des β-Phospha-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborats 14c in $CDCl_3$, gemessen am CFT-20, ^{1}H-breitbandentkoppelt, Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Die ebenfalls durch fehlende Kopplungen mit direkt gebundenen Wasserstoffatomen ausgezeichneten Resonanzfrequenzen von C-8 und C-9 und die der jeweils über eine und drei Bindungen hinweg koppelnden Kohlenstoffatome C-4 bis C-7 lassen sich, wie die Spektren der Vergleichsverbindungen 16 und 41 zeigen, durch ihre geringe Schwankungsbreite eindeutig zuordnen, wenn man die ^{13}C-Daten der entsprechenden Methylverbindungen [53] mitberücksichtigt (siehe auch Tab. 10). Die Identifizierung der Signale von C-10 gelingt bei 16 und 41 in einfacher Weise durch ihre Aufspaltungsmuster in den ^{1}H-gekoppelten Spektren und bei 14c durch die Kopplung mit dem

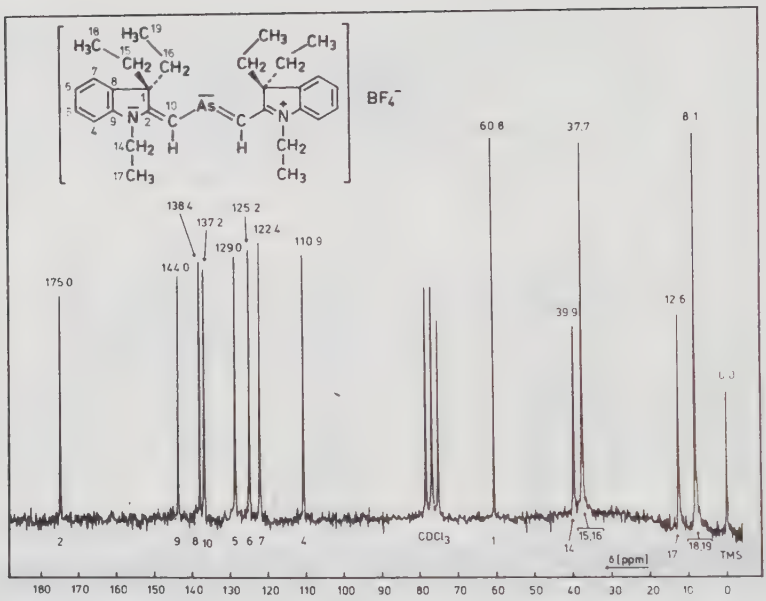


Abb. 24: ^{13}C-NMR-Spektrum des β-Arsa-bis(1,3,3-triethyl-indolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborats 14d in $CDCl_3$, gemessen am CFT-20, ^{1}H-breitbandentkoppelt, Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

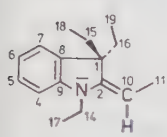
Phosphoratom.

Die Atome C-10 von 14a und 14d absorbieren bei Frequenzen, die sich nicht mit denen ähnlich koppelnder ^{13}C-Kerne überschneiden, und können, da die Herkunft aller anderen Signale bekannt ist, auf diese Weise zugeordnet werden.

Schwierig wird es nur beim Azacyanin 14b , dessen Resonanzfrequenzen für C-10 und C-5 nahezu identisch sind. Doch nur eines der Signale, die beide durch das direkt gebundene Proton zu einem Dublett aufgespalten sind (^{1}H-gekoppeltes Spektrum), zeigt die bei den Kohlenstoffatomen C-10 und C-5 der anderen Cyanine zu beobachtende Kopplung mit einem drei Bindungen entfernten Wasserstoffatom. Da kaum anzunehmen ist, daß die

zuletzt erwähnte Ausnahmeerscheinung die sonst so konstanten Verhältnisse der ankondensierten Benzolringe betrifft, muß das nur zum Dublett aufgespaltene Signal den Methingruppen des Cyaninchromophors von 14b zugeordnet werden.

Tab. 13: ^{13}C-chemische Verschiebungen der β-Carba-, β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)-trimethinium-tetrafluoroborate 14a-d und zweier Vergleichsverbindungen 16 und 41, gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS.



	1	2	4	5	6	7	8	9	10	14	15,16	17	18,19
16	53.6	156.3	104.3	127.3	118.0	122.2	133.3	147.3	73.2	36.3	35.3	10.6	8.7
14a a)	59.9	170.8	110.3	129.0	125.4	122.3	136.9	143.5	104.3	39.6	35.1	12.6	8.3
14b	60.9	170.1	111.1	128.7	126.2	122.7	138.1	143.5	128.9	40.3	33.0	13.4	8.5
14c	61.0	177.1	110.9	128.9	125.7	122.4	138.3	143.7	122.9	40.0	36.9	12.7	8.1
14d	60.8	175.0	110.9	129.0	125.2	122.4	138.4	144.0	137.2	39.9	37.7	12.6	8.1
41	64.9	195.8	115.1	129.8b)	130.2b)	123.8	138.3	142.1	13.8	43.8	30.1	13.5	8.1

a) δ(C-11)= 148.8 ppm
b) Zuordnung ist nicht gesichert

Innerhalb der Cyaninreihe 14a-d sind besonders die durch den Heteroatomeinfluß veränderten Lagen der Signale von C-2 und C-10 und die ^{1}J-Kopplungskonstanten von C-10 mit den Methinprotonen interessant. Ein Vergleich mit den von ASHE untersuchten Heterobenzolen [30] bietet sich an.
In Abb. 25 sind die Differenzen der δ-Werte bei den Heterocyaninen 14b-d und den entsprechenden Heteroaromaten relativ zu den willkürlich gleich Null gesetzten Werten der unsubstituierten Verbindungen aufgeführt, wobei das Plus-Zeichen Verschiebung zu tiefem Feld bedeutet. Die beobachtete Azastörung steht im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen über den Einfluß von Substituenten unterschiedlicher Elektronegativität auf ^{13}C-chemische Verschiebungen [73].
Ein elektronegatives Atom führt demnach unter sonst gleichen Bedingungen zu einer Tieffeldverschiebung des α-C-Signals und einer Hochfeldverschiebung des β-C-Signals.

Diese Reihenfolge findet sich im Pyridin, sowie im Azacyanin 14b wieder (Abb. 25). Selbst die Größenordnungen der relativen chemischen Verschiebungen sind vergleichbar.

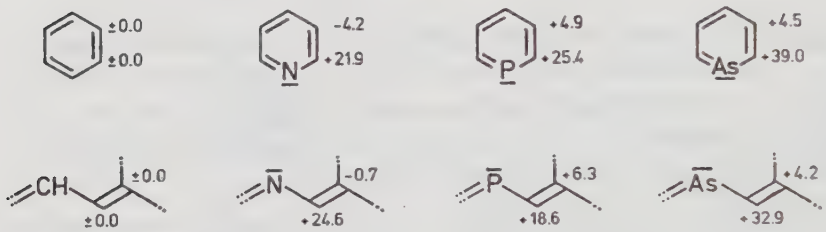


Abb. 25: Relative ^{13}C-chemische Verschiebungen der Heterotrimethincyanine 14b-d und der entsprechenden Heteroaromaten [30] in bezug auf die gleich Null gesetzten δ-Werte der Carba-Verbindungen.

Bei π-Systemen, in denen Methingruppen durch dreiwertige Atome der Gruppe-V-Elemente höherer Perioden ersetzt sind (P, As), versagt dieses Prinzip. Man erwartet nämlich als Folge der bisher allgemein akzeptierten geringeren Elektronegativität der Heteroatome P und As relativ zu C und der dadurch am benachbarten Kohlenstoffatom erhöhten Elektronendichte eine Hochfeldverschiebung für das α-C-Atom. Beobachtet wird aber, wie Abb. 25 zeigt, eine von den Phosphor- zu den Arsenverbindungen hin zunehmende Tieffeldverschiebung. Inzwischen gibt es in der Literatur eine ganze Reihe ähnlicher Beobachtungen [30,39-42]. Die Effekte sind zu groß, um ausschließlich als Anisotropieeffekte der Heteroatome gedeutet zu werden [85].

Möglicherweise bestätigt sich die von BECKER ausgesprochene Vermutung als eine allgemeingültige Aussage, daß die Phosphor- bzw. Arsen-Kohlenstoff-Bindungen in den von ihm untersuchten Molekülen 10 (S. 3) ähnlich polarisiert sind wie entsprechende Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen; im Extremfall also mit

negativiertem Heteroatom und positiviertem Kohlenstoffatom [39,40].

Damit würden die ^{13}C-chemischen Verschiebungen der direkt an die Heteroatome gebundenen Kohlenstoffatome im wesentlichen die dortige π-Elektronendichte widerspiegeln, wie es bei anderen delokalisierten π-Systemen schon seit einiger Zeit bekannt ist [53,89-91].

Eine weitere Folgerung wäre, daß die höheren Elemente der Stickstoff-Gruppe in den hier vorliegenden außergewöhnlichen Valenzzuständen größere Elektronegativitäten besitzen als der Kohlenstoff. Diese Vorstellungen werden durch Berechnungen von HINZE und JAFFÉ (siehe Tab. 16, S. 83) gestützt [92,93], die in der Tat für die π-Orbitale von Phosphor und Arsen im sp^2-hybridisierten Zustand genau wie für den Stickstoff größere Orbitalelektronegativitäten ergeben als für den Kohlenstoff.

Ein deutlicher Hinweis zur Stützung einer solchen Interpretation sind die von ASHE und CHAN bestimmten Dipolmomente des Phospha- und Arsabenzols, deren Orientierungen mit der des Pyridins übereinstimmen, obgleich die Autoren ihren experimentellen Befund anders deuten [94].

Ein ganz entscheidendes Resultat zur Klärung der anstehenden Fragen liefern neueste ESCA-Messungen von KNECHT am 2,4,6-Triphenylphosphabenzol, die für den Phosphor eine höhere Gesamtelektronendichte als für das benachbarte Kohlenstoffatom ergeben [95].

Die vorstehend genannten Fakten, die mit den konventionellen Vorstellungen über elektronische Einflüsse von Phosphor und Arsen nicht vereinbar sind, könnten zu einem völligen Umdenken bei der Bewertung von Elektronegativitäten bei heterosubstituierten π-Systemen führen.

Die ^{13}C-chemischen Verschiebungen der zu den Heteroatomen β-ständigen Kohlenstoffatome in den Trimethincyaninen 14b-d liegen entsprechend der Ladungsalternanz in den Polymethinketten, die für die betrachteten Positionen eine niedrige Elektronendichte voraussagt, erwartungsgemäß bei sehr tiefem Feld (Tab. 13)

und stimmen mit den bei den Heterobenzolen bestimmten Werten gut überein (Abb. 25).

Eine zur ^{13}C-chemischen Verschiebung analoge Parallelität zwischen Aromaten und Cyaninfarbstoffen findet man bei den in Tab. 14 wiedergegebenen $^{1}J_{CH}$-Kopplungskonstanten der direkt an die Heteroatome gebundenen Kohlenstoffatome. Eine Interpretation im Hinblick auf Hybridisierungseffekte ist mangels genügender Informationen über die Molekülgeometrien zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich.

Tab. 14: $^{1}J_{CH}$-Kopplungskonstanten der α-C-Atome in den Heterocyaninen 14b-d, Heterobenzolen 7b-d und den unsubstituierten Verbindungen in Hz.

Heteroatome	CH	N	P	As
$^{1}J_{CH}$ (14)	157	166	158	162
$^{1}J_{CH}$ (7)	159 a)	179 a)	157 b)	159 b)

a) Literaturwert [73]
b) Literaturwert [30]

6.2.3 ^{31}P-NMR-Spektren der β-Phospha-trimethincyanine

Die Phosphoratome der β-Phospha-trimethincyanine absorbieren bei 355.8 ppm (13c) und 352.0 ppm (14c) relativ zu 85proz. Phosphorsäure bei tiefem Feld. In Abb. 26 sind diese Werte in Relation zu den chemischen Verschiebungen von Verbindungen mit vergleichbarer Hybridisierung und Ligandenzahl gesetzt.

Man erkennt, daß die Resonanzfrequenzen der formal sp^2-hybridisierten Phosphoratome der Oxidationsstufe +3 einen sehr weiten Bereich von fast 600 ppm umfassen. Für eine extreme Tieffeldverschiebung ist es dabei offenbar nicht notwendig, daß

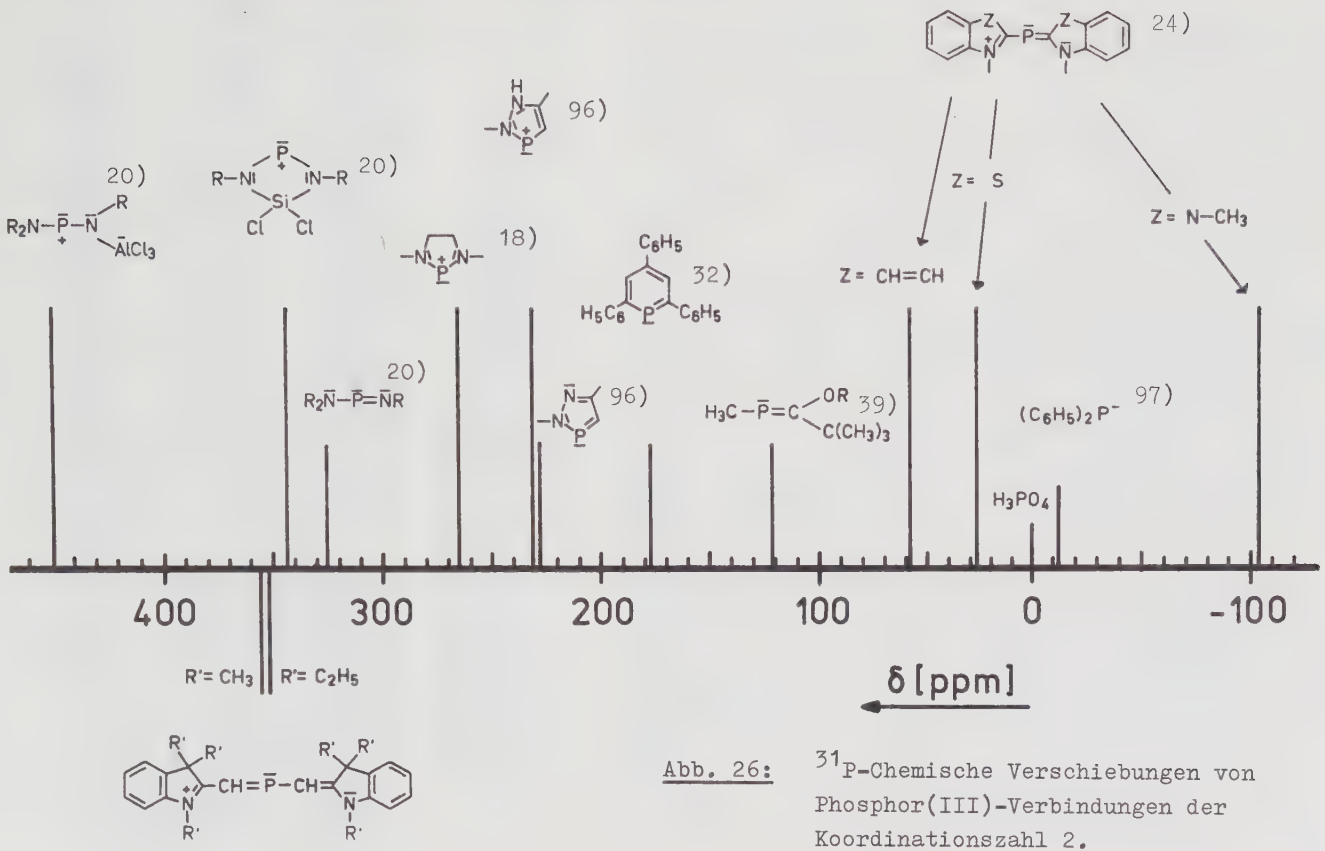


Abb. 26: ^{31}P-Chemische Verschiebungen von Phosphor(III)-Verbindungen der Koordinationszahl 2.

das Molekül insgesamt eine positive Ladung trägt. Besonders deutlich wird das bei dem Diazaphospholderivat, dessen ^{31}P-NMR-Signal sich nur unwesentlich von dem der protonierten Form unterscheidet. Andererseits können kationische Verbindungen auch erhebliche Verschiebungen zu hohem Feld erfahren. Korrelationen zwischen ^{31}P- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen der an äquivalenten Positionen zweier analoger Phosphor- und Kohlenstoffverbindungen befindlichen Atome ergaben, daß die Resonanzfrequenzen der Phosphoratome im wesentlichen von den an den Atomen lokalisierten π-Elektronendichten abhängen [44,98,99]. Daraus folgt für 13c und 14c, wegen der Absorption bei extrem tiefem Feld, ein erhebliches Elektronendefizit an den Phosphoratomen, aus dem sich die elektrophilen Eigenschaften der β-Phospha-trimethincyanine und in Analogie dazu die der β-Arsa-trimethincyanine ableiten lassen (siehe Kapitel 6.3). Das steht nicht in einem Widerspruch zu der in Kapitel 6.2.2 diskutierten, gegenüber Kohlenstoff höheren Elektronegativität des Phosphors bzw. Arsens, da die geringe Ladungsdichte am meso-Atom eines Trimethincyanins eine inhärente Eigenschaft dessen Polymethinchromophors ist (siehe Lit.-Zitate in Kapitel 6.3).

6.2.4 UV/VIS-Spektren der Trimethincyanine mit Triethylindolin-Endgruppen

Die UV/VIS-Spektren der Trimethincyanine 14a-d sind in Abb. 27 dargestellt, die Wellenlängen der längstwelligen Absorptionsmaxima und ihre molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten in Tabelle 15 zusammengefaßt.
Die Absorptionsbanden der Phospha- und Arsafarbstoffe 14c,d sind im Gegensatz zu denen der Carba- und Azaanaloga 14a,b unstrukturiert. Gleiches wird auch bei Phospha- und Arsa-monomethincyaninen gefunden [14,17].
Diese kürzerkettigen Vertreter sind leider nicht mit Indolin-Endgruppen hergestellt worden und somit einem unmittelbaren

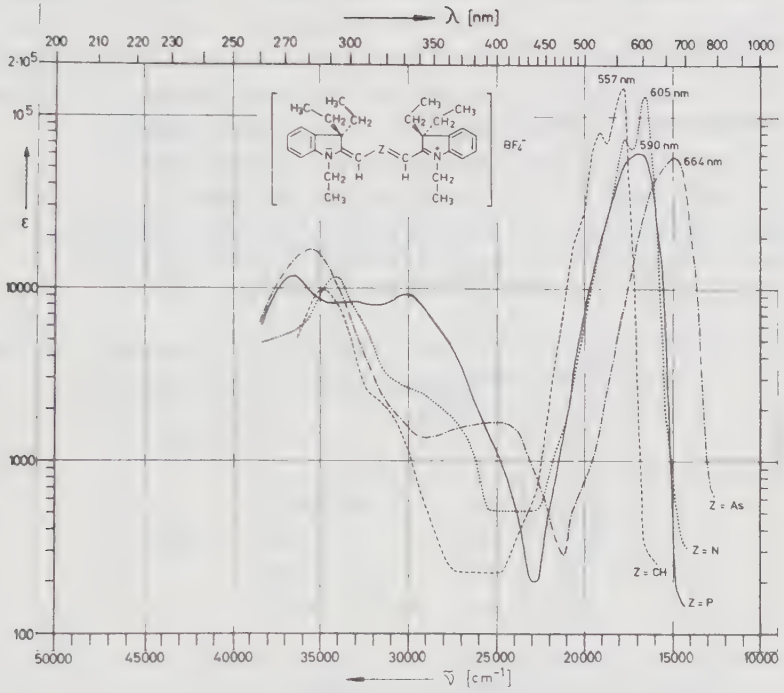


Abb. 27: UV/VIS-Spektren der β-Carba-, β-Aza-, β-Phospha- und β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium--tetrafluoroborate 14a-d , aufgenommen in Chloroform.

UV/VIS-spektroskopischen Vergleich mit den methinylogen [x] Trimethincyaninen nicht zugänglich. Dafür lassen sich aber die UV/VIS-Daten der Farbstoffe 14a-d untereinander vergleichen.

Die langwelligen Absorptionen der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine und ihre für die Farbstoffklasse der Polymethine chrakteristischen sehr hohen Extinktionskoeffizienten beweisen,

---

x) Zum Methinylogieprinzip siehe Lit. [100].

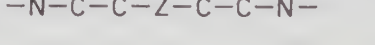
einer längerwelligen Lichtabsorption führen. Dieser Sachverhalt wird experimentell bestätigt (Tab. 15).
Die β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine 14c und 14d hingegen sollten durch die größere Energiedifferenz bedingt, kürzerwellig absorbieren. Man findet jedoch auch hier bathochrome Verschiebungen gegenüber 14a.

Diesen Effekt kann man zumindest qualitativ mit dem Elektronengasmodell durch die größeren Kovalenzradien des Phosphors und Arsens und die dadurch bedingte Verlängerungen der Chromophore begründen.
Nach KUHN [105-107] hängt die Lage einer Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum von der Polymethinkettenlänge und dem Potentialverlauf entlang des Chromophors ab. Bei konstantem Potential errechnet sich λ_{max} nach Gleichung (17).

$$\lambda_{max} = \frac{8mL^2c}{h} \cdot \frac{1}{z+1} \qquad (17)$$

m: Ruhemasse des Elektrons
c: Vakuumlichtgeschwindigkeit
h: Plancksches Wirkungsquantum
z: π-Elektronenzahl

Die Größe L setzt sich aus den einzelnen Bindungsabständen l, l_N und l_Z und einem über die endständigen Stickstoffatome hinausragenden Teil l_x zusammen.



Nimmt man für l, l_N und l_Z Werte an, die aus Strukturdaten aromatischer Verbindungen folgen [30] und paßt man die Größe l_x der Absorptionsfrequenz der unsubstituierten Verbindung 14a an, so berechnet man nach Gleichung (17) die in Tab. 16 aufgeführten λ_{max}-Werte, die nur den Einfluß der Kettenlänge widerspiegeln.

Tab. 16: Experimentelle und nach der KUHN'schen Methode berechnete λ_{max}-Werte der Trimethincyanine 14a-d ohne und mit Berücksichtigung der Elektronegativitäten der meso-Heteroatome nach ALLRED und ROCHOW [76] einerseits und HINZE und JAFFÉ [92,93] andererseits.

	λ_{max} exper.	λ_{max} b.o.EN	EN A.R.	λ_{max} b.m.EN	EN H.J.	λ_{max} b.m.EN
14a	557	557	2.50	557	1.68	557
14b	605	553	3.07	605	2.47	605
14c	590	620	2.06	580	2.06	645
14d	664	643	2.20	616	2.12	672

exper. : experimentell
b.o.EN : berechnet ohne Berücksichtigung der Elektronegativität
A.R. : nach ALLRED und ROCHOW
b.m.EN : berechnet mit Berücksichtigung der Elektronegativität
H.J. : nach HINZE und JAFFE

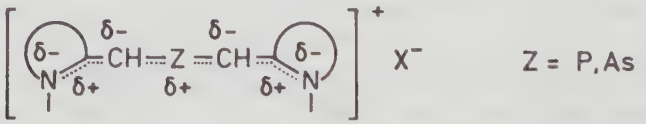
Schon allein aus diesen Daten wird deutlich, daß die bathochromen Verschiebungen der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine überwiegend durch die verlängerten Chromophore bedingt sind.
Berücksichtigt man Potentialänderungen nach KUHN [108] in der Weise, daß man eine lineare Abhängigkeit der Verschiebung der λ_{max}-Werte von der Elektronegativität der in die Kette eingeführten Heteroatome annimmt, dann errechnen sich, mit den Absorptionsfrequenzen von 14a und 14b als Bezugspunkten, je nach Verwendung spezieller Elektronegativitätsskalen jeweils unterschiedliche λ_{max}-Werte für 14c und 14d.
Bei Verwendung der EN-Werte nach ALLRED und ROCHOW [76] wird die gemessene Wellenlänge für das Phosphacyanin recht gut reproduziert. Unter Zugrundelegung der π-Orbitalelektronegativitäten nach HINZE und JAFFÉ [92,93] liegt der berechnete λ_{max}-Wert für das Arsacyanin in der Nähe des experimentell ermittelten (Tab. 16).

Wie man leicht abschätzen kann, liefert keine der anderen bekannten EN-Skalen gleichzeitig für beide Cyanine 14c und 14d befriedigende Ergebnisse. Dies verwundert nicht, wenn man die im vorangegangenen Kapitel 6.2.2 im Zusammenhang mit den ^{13}C-chemischen Verschiebungen erläuterte Problematik bei der Handhabung von Elementelektronegativitäten berücksichtigt. Daher sind zum jetzigen Zeitpunkt die Einwirkungen der Heteroatome auf den Potentialverlauf entlang einer Polymethinkette nur schwer voraussagbar.

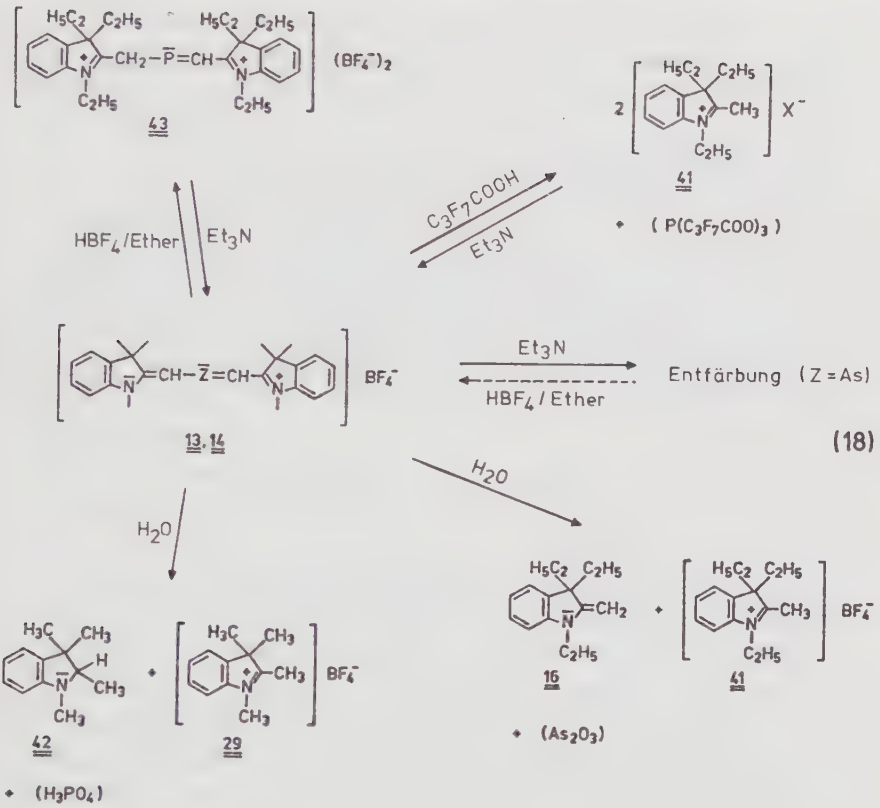
Das schmälert jedoch nicht den großen Nutzen des einfach zu handhabenden Elektronengasmodells für die UV/VIS-Spektroskopie der in dieser Arbeit betrachteten Cyaninfarbstoffe, da schon der dominante Einfluß der Kettenlänge, deren Größe in die Rechnungen quadratisch eingeht, eine grobe Abschätzung der Absorptionsfrequenzen von 14c und 14d erlaubt.

6.3 Reaktionen der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine

Aufgrund der bekannten Ladungsalternanz in den π-Systemen der Polymethinfarbstoffe [7,53,89,109-111] sollten die Heteroatome Z ein ausgeprägtes elektrophiles Verhalten zeigen, während die benachbarten Methingruppen nucleophile Eigenschaften erwarten lassen.



Die mit 13c bzw. 14c,d durchgeführten Reaktionen sind im folgenden Schema zusammengefaßt (Gleichung 18).
Die Versuche hatten zum Teil qualitativen Charakter und wurden nur an einigen der Farbstoffe exemplarisch durchgeführt.
Der Nachweis der Produkte erfolgte, soweit möglich, ^{1}H-NMR--spektroskopisch. Das Entstehen der eingeklammerten Verbindungen folgt aus plausiblen Überlegungen.



Am eingehendsten untersucht wurde die Hydrolyse des Phosphacyanins 13c. Diese Verbindung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln, bei unterschiedlichen Temperaturen mit Überschuß und mit berechneter Menge an Wasser umgesetzt. In allen Fällen vollständiger Hydrolyse konnten das Quartärsalz 29 und das 1,2,3,3-Tetramethylindolin 42, eine an der Methylengruppe hydrierte Fischerbase, zweifelsfrei identifiziert werden. Das beste Ergebnis zeigte eine Probe von 13c in Chloroform, die mit einem Überschuß an Wasser mehrere Wochen stehengelassen wurde. Anschließend fand sich in der organischen Phase ausschließlich 42 und in der wäßrigen Phase 29.

Eine schrittweise Hydrolyse ergab schon in der ersten Stufe ein Produktgemisch mit völlig unübersichtlichem ^{1}H-NMR-Spektrum, so daß in dieser Richtung keine weiteren Versuche unternommen wurden.
Folgender Reaktionsmechanismus erscheint plausibel:
Im ersten Schritt greift ein Wassermolekül am Phosphor nucleophil an, wobei unter Deprotonierung eine Phosphinige Säure entsteht. Dann erfolgt jeweils Protonierung an beiden Methingruppen und erneuter nucleophiler Angriff von Wasser am Phosphoratom unter Abspaltung von Fischerbase, die zur Hälfte durch Tetrafluoroborsäure protoniert wird. Des weiteren entsteht Phosphorige Säure, die mit einem pK-Wert von 1.8 einen Teil der freien Methylenbase ebenfalls zum Quartärsalz protonieren dürfte. Dann tritt vermutlich durch Hydridübertragung eine Reduktion von 29 zu 42 ein, wobei die Phosphorige Säure zur Phosphorsäure oxidiert wird.

Das Arsacyanin 14d wurde ebenfalls auf seine hydrolytische Reaktion geprüft. Nach Zusatz derjenigen Menge an Wasser zu einer Lösung von 14d in Deuterochlorform, die eben notwendig war, um die blaue Farbe des Cyanins verschwinden zu lassen, entstand eine klare, braune Lösung, die im ^{1}H-NMR-Spektrum ausschließlich die scharfen Signale der Base 16 und des Quartärsalzes 41 im Verhältnis 1 : 1 erkennen ließ. Weiterer Zusatz von Wasser im Überschuß führte zum Ausfallen eines weißen Niederschlages, bei dem es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Arsen(III)-oxid handelte.
Die Hydrolyse des β-Arsa-trimethincyanins läuft damit erwartungsgemäß genauso ab wie die der Phosphorverbindung, bis auf den Reduktionsschritt, der wegen der schnellen Dehydratisierung der vermutlich zunächst gebildeten, instabilen Arsenigen Säure nicht stattfinden kann.

Die hydrolytischen Zersetzungen der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine laufen praktisch momentan ab. Diese Beobachtung und die Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte beweisen die hohe Elektrophilie der Heteroatome. Die gleiche Reaktivität zeigen die offenkettigen Phospha-monomethincyanine vom

Typ 4 [18-22], bei denen sich der Phosphor auch in einer Potentialmulde des Cyaninchromophors befindet. Die von DIMROTH und HOFFMANN untersuchten Phospha-monomethincyanine 2 [14] sind dagegen selbst in Lösung relativ unempfindlich gegen Feuchtigkeit, was mit der Stellung der Phosphoratome an einer elektronenreichen Position der Polymethinkette korreliert.

Die leichte nucleophile Angreifbarkeit der Heteroatome in 13c und 14c,d ist somit im wesentlichen eine Wirkung der Ladungsalternanz in den Cyaninchromophoren und weniger eine Eigenschaft des Phosphors oder Arsens, was auch durch die Hydrolysestabilität der meisten Phospha- und Arsaaromaten bestätigt wird [30].

Das Phosphacyanin 14c ließ sich mit etherischer Tetrafluorobor-säure reversibel protonieren. Dieser Vorgang konnte durch Entfärbung und erneute Blaufärbung nach Einwirken von Triethylamin verfolgt und mehrmals mit der gleichen Probe wiederholt werden. Bei der Protonierung entsteht entsprechend den Erfahrungen bei Kohlenstoffcyaninen [112,113] vermutlich das Dikation 43. Bestätigt wird das durch eine Protonierungsreaktion mit Perfluorbuttersäure, bei der 14c vollständig in das Quartärsalz 41 umgewandelt wird, die Protonierung also an den Methingruppen stattfindet. Als Nebenprodukt müßte dann ein gemischtes Anhydrid aus Phosphoriger Säure und Perfluorbutter-säure oder ein ähnlich zusammengesetztes Produkt entstanden sein (Gl. 18). Nach Zusatz von Triethylamin zu der entfärbten Lösung wurde diese allmählich wieder blau, ohne daß jedoch im ^{1}H-NMR-Spektrum das Cyanin nachweisbar war.

Der Zusatz von Triethylamin zu einer Chloroformlösung von 14d führte ebenfalls langsam zur Entfärbung. Ob es sich dabei um eine Deprotonierung oder um die Bildung einer Additionsverbindung handelte, wurde nicht näher untersucht. Auch diese Reaktion schien zumindest zum Teil reversibel zu sein, da bei Zusatz von Tetrafluoroborsäure kurzzeitig wieder Blaufärbung eintrat.

Innerhalb der vorgestellten qualitativen Versuchsreihe, die nur prinzipielle Reaktionsmöglichkeiten der β-Phospha- und

β-Arsa-trimethincyanine aufzeigen sollte, hat sich herausgestellt, daß die Farbstoffe stark elektrophile Reaktionszentren an den meso-Heteroatomen und ein nucleophiles an den Methingruppen besitzen. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der extremen Tieffeldverschiebung der Resonanzsignale in den ^{31}P-NMR-Spektren von 13c und 14c.

Es dürften daher kaum Zweifel bestehen, daß die Cyanine 13c,d und 14c,d in der Lage sind, mit einer Vielzahl von Reagenzien, insbesondere mit Nucleophilen, neuartige interessante Verbindungen zu bilden. Daß solche Reaktionen auch mit den Vorstufen der Cyanine möglich sind, wurde in Kapitel 3.3 gezeigt.

7 Konfiguration der Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen

7.1 Problemstellung

Die Bedeutung der Polymethinfarbstoffe bei photographischen Prozessen führte in der Vergangenheit nicht nur zur Synthese einer ungeheuer großen Zahl verschiedener Vertreter dieser Verbindungsklasse, sondern induzierte auch viele Arbeiten bezüglich struktureller Merkmale und ihrer Auswirkungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Polymethine [1,3,5,9].

Eine dominierende Stellung bei der Strukturaufklärung nimmt die Röntgenstrukturanalyse ein, die exakte Informationen über die Geometrie der jeweiligen Molekülspezies im festen Zustand liefert. Da man bei der Übertragung der Befunde am Festkörper auf den gelösten Zustand eine gewisse Vorsicht walten lassen muß, hat es daher nicht an Versuchen gefehlt, durch physikalische Methoden, vornehmlich NMR-spektroskopischer Art, auch in Lösung strukturelle Parameter zu ermitteln.

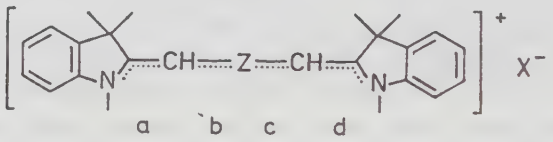
Es ist sicher kein Zufall, daß sich in nichtverbrückten oder sterisch weitgehend ungehinderten Systemen in der Regel trans-Konfigurationen an den Eineinhalbfachbindungen der Polymethinketten einstellen. Auf diese Erfahrungen gründen sich dann eine ganze Reihe plausibler Schlußfolgerungen in bezug auf die Geometrie nur lückenhaft strukturell erfaßter Farbstoffmoleküle. Dazu werden Molekülmodellbetrachtungen herangezogen oder Argumente wie z.B. "maximale Resonanzstabilisierung bei all-trans-Konfiguration", die natürlich ihre Berechtigung haben, solange man sich der Aussagekraft solcher Folgerungen bewußt ist. Außerdem lassen sich viele Interpretationen von zunächst nicht strukturbeweisenden spektroskopischen Daten nur dann verstehen, wenn die durch Analogieschlüsse angenommenen Konfigurationen der untersuchten Polymethinchromophore richtig sind [53,89,114].

Um für die in dieser Arbeit vorgestellten Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen eindeutige Aussagen über die Gesamtkonfiguration der Chromophore treffen zu können, sind Röntgenstrukturanalysen geplant, die zur Zeit für die Cyaninfarbstoffe 13b und 14a-d von Prof. ALLMANN und Mitarbeiter, Universität Marburg, bearbeitet werden und beim β-Arsa-trimethincyanin 14d schon zu einem vorläufigen Ergebnis führten (Kapitel 7.3).
In Lösung wurde die Konfigurationsbestimmung an den einzelnen Bindungen der Polymethinketten durch NMR-spektroskopische Methoden ermöglicht (Kapitel 7.2 und 7.3).

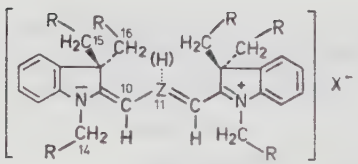
7.2 Konfigurationsbestimmung der Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen mit Hilfe von NMR-Kopplungskonstanten

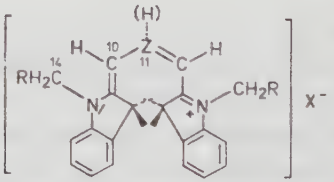
Bei den Trimethincyaninen 13 und 14 sind durch Konfigurationsänderungen an den vier π-Bindungen des offenkettigen Teils des Chromophors insgesamt $2^4 = 16$ Stereoisomere prinzipiell denkbar. Von diesen treten wegen der jeweils gleichen Endgruppen sechs Isomere doppelt auf, so daß noch zehn nicht

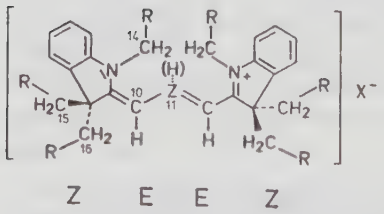
äquivalente Stereoisomere übrigbleiben. Da in den NMR-Spektren der zu untersuchenden Farbstoffe die Signale der Heterocyclen jeweils nur einmal auftreten, muß es sich in allen Fällen um symmetrische Moleküle handeln, deren Struktur insgesamt nur vier Kombinationen von Einzelkonfigurationen enthalten kann (Abb. 28).



R = H, CH_3







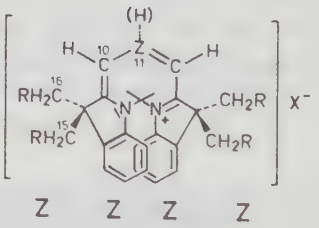


Abb. 28: Konfigurationskombinationen an den einzelnen Bindungen a-d der Polymethinketten von symmetrisch aufgebauten Trimethincyaninen mit Indolin-Endgruppen.

Bei allen bisher untersuchten Polymethinen wurden meist die vicinalen H-H-Kopplungskonstanten zur Klärung der Stereochemie der Chromophore genutzt [110]. Dieses Kriterium ist nur auf die Carbacyanine 13a und 14a anwendbar und ergibt mit $^3J_{HH}$-Werten von 13.4 Hz für beide Verbindungen eine (E)-Konfiguration an den Bindungen b und c.

Bei den β-Phospha-trimethincyaninen 13c und 14c ermöglichen die $^2J_{HP}$- und $^2J_{CP}$-Werte eine Konfigurationsbestimmung an den gleichen Bindungen. In Kapitel 3.2 wurden die Konformationen der Halogenphosphane bestimmt, mit Hilfe der bekannten Abhängigkeit der über zwei Bindungen reichenden Phosphor-Wasserstoff- bzw. Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten vom Diederwinkel zwischen freiem P-Elektronenpaar und dem Kopplungspartner (siehe dort angegebene Lit.-Zitate). Danach sind die Aufspaltungen der ^1H- bzw. ^{13}C-NMR-Signale immer dann groß, wenn eine syn-Stellung des betreffenden Atoms mit dem Elektronenpaar am Phosphor vorliegt. Eine ähnliche Beziehung sollte auch für konjugierte π-Systeme bestehen. Leider ist das in der Literatur beschriebene experimentelle Material, besonders was ^{13}C-NMR-Daten betrifft, sehr gering. Trotzdem lassen die im folgenden angestellten Vergleiche definitive Aussagen für 13c und 14c zu.

Bei Phosphabenzolen [115], Phosphanaphthalinen [116,117], Phosphaindolen [41] und Diazaphospholen [96,118-120] findet man übereinstimmend große Phosphor-Kopplungskonstanten von 35 - 45 Hz mit den an die Nachbarkohlenstoffe gebundenen Wasserstoffatomen, die durch die cyclische Form der Verbindungen alle in cis-Stellung zum P-Elektronenpaar ausgerichtet sind (Abb. 29). Eine Ausnahme soll jedoch nicht verschwiegen werden. Es handelt sich um das von MÄRKL synthetisierte 4-Aza-3,5-diphenylphosphabenzol [121], dessen $^2J_{HP}$-Kopplungskonstante nur 18 Hz beträgt. Dieser niedrige Wert ist möglicherweise durch Koordination der stark Lewis-aciden Phosphoratome mit den basischen Stickstoffatomen anderer Moleküle erklärbar.

Die $^2J_{HP}$-Werte für die β-Phospha-trimethincyanine 13c und 14c liegen mit 15 Hz jedoch noch unter dem zuletzt genannten Wert

und sind weitaus kleiner als alle die anderen recherchierten Kopplungskonstanten, so daß eine trans-Stellung zwischen dem freien P-Elektronenpaar und den Methinprotonen angenommen werden darf.

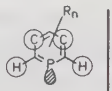
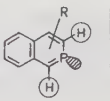
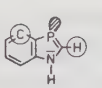
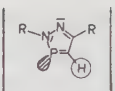
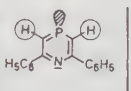
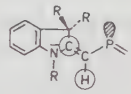
						
$^2J_{HP}$	37 u. 38	35 u. 40	40	39-45	18	15
$^2J_{CP}$	12-16		20			30

Abb. 29: Über zwei Bindungen gehende Kopplungskonstanten in Hz zwischen Phosphor einerseits und Wasserstoff bzw. Kohlenstoff andererseits in konjugierten π-Systemen mit dreibindigem Phosphor. Die koppelnden Atome sind eingekreist, das besetzte freie P-Orbital ist schraffiert gezeichnet.

In die gleiche Richtung weisen die entsprechenden $^2J_{CP}$-Werte: Bei den Phosphabenzolen [85,122] bewirken die nunmehr zum Phosphor-Elektronenpaar trans-ständigen meta-Kohlenstoffatome nur kleine Aufspaltungen von 12 - 16 Hz, während die entsprechende Kopplung im Phosphaindol für das cis-ständige Kohlenstoffatom mit 20 Hz darüber liegt.
Der noch größere $^2J_{CP}$-Wert von 30 Hz für die Phosphacyanine 13c und 14c zeigt auch hier eine cis-Anordnung zwischen C-2 und dem freien Elektronenpaar am Phosphor an.
Erwähnenswert sind noch die $^4J_{CP}$-Kopplungskonstanten von 13 Hz (13c und 14c) und der $^5J_{HP}$-Wert von 3.6 Hz (14c) mit den geminalen Methyl- bzw. Methylengruppen, deren Zustandekommen nur erklärbar ist durch eine (E)-Konfiguration aller vier betrachteten Bindungen a bis d der β-Phospha-trimethincyanine (Abb. 28).

Die β-Phospha-trimethincyanine 13c und 14c sind die ersten Vertreter mit konjugierten π-Systemen, bei denen die jeweils zwei Bindungen entfernten Kohlenstoff und Wasserstoffatome umgekehrte Konfiguration in Bezug auf das einsame Elektronenpaar am Phosphor einnehmen als bei den bisher beschriebenen cyclischen Verbindungen. Sie stellen daher für $^2J_{HP}$- und $^2J_{CP}$-Kopplungskonstanten zukünftiger Phosphor-π-Systeme eine wertvolle Vergleichsbasis dar.

7.3 Konfigurationsbestimmung der Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen an den exocyclischen Bindungen mittels NOE-Experimente

In der Literatur sind meines Wissens bisher keine Arbeiten beschrieben, die bei Polymethinfarbstoffen in Lösung die Konfigurationsaufklärung an den exocyclischen Bindungen der endständigen Heterocyclen zum Ziel hatten.
Ein solches Unterfangen ist bei den Cyaninen 13 und 14 durch NOE-Messungen [123] leicht und in eindeutiger Weise möglich (NOE = Nuclear Overhauser Effekt) [x].
Nimmt man für die erwähnten Verbindungen eine (E)-Konfiguration an den Bindungen a und d an (Abb. 28), dann geraten die Methinprotonen, wie Molekülmodelle zeigen, in van der Waals-Kontakt mit den N-Methyl- bzw. N-Methylenprotonen, während sie von den geminalen Methyl- bzw. Methylengruppen räumlich getrennt sind.
Im Falle einer (Z)-Anordnung der Substituenten an den Bindungen a und d (Abb. 28) sind die Methinprotonen in unmittelbarer Nähe der geminalen Methyl- bzw. Methylengruppen und weit entfernt von den N-Methyl- bzw. N-Methylengruppen.

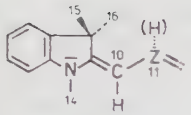
---

x) NOE-Messungen an offenkettigen Trimethincyaninen wurden kürzlich von ARNOLD und Mitarbeitern publiziert [124].

Bei einem NOE-Experiment sollte eine Einstrahlung mit der Resonanzfrequenz von 14-H im ersten Fall zu einer Intensitätserhöhung der Signale von 10-H führen, während das andere Stereoisomere keinen Effekt erwarten läßt.
Eine Einstrahlung mit der Resonanzfrequenz von 15,16-H sollte sich demgegenüber bei der (E,E)-Anordnung an den Bindungen a und d nicht durch eine Intensitätsänderung des 10-H-Signals bemerkbar machen, wogegen die andere, (Z,Z)-isomere Form eine Intensitätserhöhung des betreffenden Methinsignals aufweisen müßte.
Für 13a und 14a (Z = CH) sollten sich in Abhängigkeit von der Stereochemie an allen Bindungen noch zusätzliche NOE-Effekte für 11-H einstellen; nämlich bei (E,E,E,E)-Konfiguration der Polymethinkette durch Einstrahlung mit der 15,16-H-Resonanzfrequenz und bei (Z,E,E,Z)-Anordnung durch Einstrahlung mit der 14-H-Resonanzfrequenz (zur Stereochemie siehe Abb. 28).

Die NOE-Messungen wurden an entgasten Deuterochloroformlösungen der Farbstoffe 13a-c und 14a-d, die mit ca. 1 % Tetramethylsilan versetzt waren, in abgeschmolzenen NMR-Rohren durchgeführt.
Die Sendeenergien wurden innerhalb eines Bereiches von 9 dB Breite solange variiert, bis sich optimale Effekte einstellten.
Die Signalintensitäten von 10-H und 11-H wurden durch fünf- bis zehnmalige Aufnahme der Integralspektren bestimmt und mit denen von Tetramethylsilan als Standard verglichen, und zwar zum einen bei Einstrahlung mit der Frequenz der betreffenden Protonensorte (14-H oder 15,16-H) und zum anderen bei off-resonance-Einstrahlung (XL-100, FS).
Die gefundenen Meßwerte sind in Tab. 17 wiedergegeben. Dabei ist zu bemerken, daß die Meßungenauigkeit etwa 5 % beträgt und in komplizierten Multispinsystemen wie den vorliegenden Molekülen auch kleine Beeinflussungen zwischen weiter entfernten Kernen auftreten können, so daß bei den durchgeführten, relativ groben Messungen nur NOE-Effekte, die über etwa 10 % liegen, auf die räumliche Nähe der betreffenden Kerne schließen lassen. Trotz dieser Einschränkung ergaben die Messungen ein eindeutiges und einheitliches Bild über die Stereochemie an den Bindungen a und d der Trimethincyanine 13a-c und 14a-d.

Tab. 17: Nuclear-Overhauser-Effekte an Trimethincyaninen mit Indolin-Endgruppen in Prozent Intensitätserhöhung gegenüber off-resonance-Einstrahlung.



eingestrahlt	14-H		15,16-H	
beobachtet	10-H	11-H	10-H	11-H
13a	31	9	1	37
13b	29		10	
13c	26		10	
14a	17	2	-2	46
14b	21		-3	
14c	19		-3	
14d	19		-1	

Bei allen Verbindungen führt die Einstrahlung mit der Resonanzfrequenz von 14-H zu einer Intensitätserhöhung des 10-H-Signals um 17 - 31 %, mit der Resonanzfrequenz von 15,16-H zu vernachlässigbaren Effekten.
Das bedeutet, daß die Cyanine 13a-c und 14a-d an den exocyclischen Bindungen a und d (E)-Konfiguration besitzen.
Bei den Carbacyaninen 13a und 14a bestätigen die zusätzlichen NOE-Werte für die meso-Methinprotonen 11-H die schon durch die vicinalen H-H-Kopplungskonstanten gefundene (E)-Anordnung der Substituenten an den Bindungen b und c (Tab. 17).

In Tab. 18 sind die in Lösung ermittelten stereochemischen Parameter der untersuchten Trimethincyanine und ihre Nachweismethoden zusammengefaßt.
Danach ergibt sich folgendes Bild:
Die Carba- und Phosphacyanine 13a, 13c, 14a und 14c besitzen in Chloroformlösung nachweislich an allen Bindungen der Polymethinkette (E)-Konfiguration.
Bei den Aza- und Arsafarbstoffen 13b, 14b und 14d konnte dies nur für die Bindungen a und d nachgewiesen werden.

Tab. 18: Konfiguration der Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen in Deuterochloroformlösung und angewendete Nachweismethoden.

	Bindung a,d		Bindung b,c	
	Konfig.	Methode	Konfig.	Methode
13a, 14a	(E)	NOE	(E)	NOE $^3J_{HH}$
13b, 14b, 14d	(E)	NOE		
13c, 14c	(E)	NOE $^4J_{CP}, ^5J_{HP}$ a)	(E)	$^2J_{CP}, ^2J_{HP}$ $^4J_{CP}, ^5J_{HP}$ a)

a) nur für 14c

Verbindung 13d war aus den in Kapitel 4.2 erläuterten Gründen einer experimentellen Aufklärung seiner Stereochemie nicht zugänglich.

Wegen der konstitutionsbedingten Verwandtschaft der strukturell nicht vollständig bzw. gar nicht analysierbaren Vertreter 13b,d und 14b,d mit den bezüglich ihrer Stereochemie nunmehr aufgeklärten Verbindungen 13a,c und 14a,c , wegen der großen Ähnlichkeit der NMR-Spektren aller Trimethincyanine mit Indolin-Endgruppen und wegen der in Bezug auf λ_{max} und ε fast identischen UV/VIS-Spektren von 13d und 14d (siehe vorangegangene Kapitel) kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß alle in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe, zumindest in Chloroformlösung, in der sogenannten all-trans-Konfiguration vorliegen.

7.4 Röntgenstrukturuntersuchung des β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborats

Bei der Beschreibung der Synthesen der Cyanine 14c und 14d wurde darauf hingewiesen, daß die Farbstoffe in großen, regelmäßigen Kristallen anfallen. Wie sich herausstellte, eignen sich die vorstehend erwähnten Verbindungen sowie die luftstabilen Vertreter 13b, 14a und 14b zur Aufnahme von Einkristall-Röntgendiffraktogrammen.
Beim β-Arsa-trimethincyanin 14d sind die Strukturuntersuchungen inzwischen soweit gediehen, daß an dieser Stelle ein vorläufiges Resultat wiedergegeben werden kann [125].

Die Verbindung 14d kristallisiert in der ungewöhnlichen Raumgruppe $P3_121$. Die Parameter der sechs Farbstoffmoleküle enthaltenden Elementarzelle betragen: a = 119.3 ± 10 pm und c = 384.9 ± 30 pm mit einer Dichte von 1.24 g/cm^3 . Bei der Berücksichtigung von 1779 Reflexen ergaben sich mit einem R-Wert von 11.7 % , ohne Einbeziehung der Wasserstoffatome, folgende Strukturdaten (Abb. 30):

Das Cyanin liegt in der all-trans-Konfiguration vor und ist mit einem Diederwinkel von nur 6.3 ° zwischen den Indolinresten nahezu planar. Die beiden Arsen-Kohlenstoff-Abstände betragen 185 pm und der C-As-C-Winkel 101.5 °.

Damit wird die in Lösung gefundene Stereochemie des Arsacyanins 14d bestätigt. Außerdem belegen die geringen Bindungsabstände zwischen Arsen und Kohlenstoff [x] und der Bindungswinkel am meso-Heteroatom, die in der gleichen Größenordnung liegen wie Werte, die bei Strukturanalysen anderer resonanzstabilisierter π-Systeme mit Arsen als dreibindigem, zweifach koordiniertem Bestandteil gefunden wurden [127,128], die schon anhand der UV/VIS-Spektren erkannte Konjugation entlang des Cyaninchromophors

---

x) Der As-C-Einfachbindungsabstand im Dimeren des Diarsaanthracens beträgt 193 pm [126].

unter voller Integration des Arsenatoms.

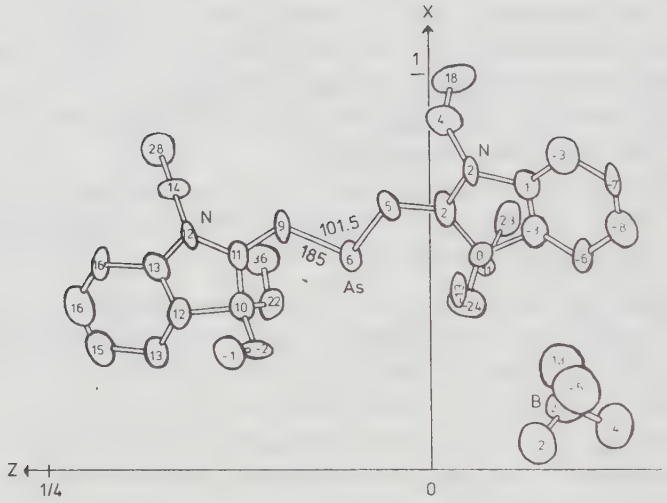


Abb. 30: x,z-Projektion des β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin--2-yl)trimethinium-tetrafluoroborats 14d in ellipsoider Darstellungsweise. Die Zahlen geben die Lage der Atome in y-Richtung an, in Einheiten von 10^{-2} der Elementarzellenlänge.

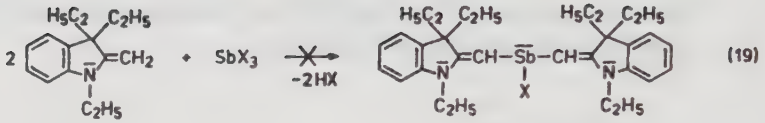
Erste Meßergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des β-Phosphacyanins 14c zeigen, daß die Kristalle dieses Farbstoffs mit denen von 14d isomorph sind. Dies weist darauf hin, daß 14c wahrscheinlich die gleiche Konfiguration wie 14d besitzt [125].

8 Versuche zur Darstellung eines β-Stiba-trimethincyanins mit Triethylindolin-Endgruppen

8.1 Problemstellung

Bei der Übertragung der Synthese des Phosphacyanins 13c auf die entsprechende Arsaverbindung 13d waren die in Kapitel 4 geschilderten Schwierigkeiten in bezug auf die Ausbeuten der Vorstufen und das nur teilweise monomere Vorliegen des Cyanins aufgetreten. Eine vergleichsweise geringfügige Abänderung der heterocyclischen Endgruppen vom Trimethyl- zum Triethylindolin ließ die grundsätzlichen Unterschiede im Verhalten der Phospha- und Arsaverbindungen verschwinden, so daß nach einem analogen Verfahren wie bei den Methylfarbstoffen 13c und 13d die Cyanine 14c und 14d in guten Ausbeuten in monomerer Form erhalten werden konnten.
Diese Analogie im Reaktionsverhalten von Phosphor und Arsen findet sich bei vielen in der Literatur beschriebenen Verbindungen, von denen hier nur diejenigen mit dreibindigen und zweifach koordinierten Heteroatomen interessieren [17,33,39-43,129-131]. Das ist eine Folge der durch die Stellung im Periodensystem hervorgerufenen Ähnlichkeit der beiden Gruppe-V-Elemente, die durch die beim Arsen stattgefundene Übergangsmetallkontraktion bedingt ist und in etwa gleichen Kovalenzradien und Elektronegativitäten von Phosphor und Arsen ihren Ausdruck findet. Zum Antimon hin erfolgt dann jedoch ein großer Eigenschaftssprung. Nur wenige Moleküle mit Antimon(III)-Kohlenstoff-π-Bindungen sind bekannt bzw. als Zwischenstufen nachgewiesen worden [35,132]. Sie neigen zur Polymerisation und sind wie andere metallorganische Verbindungen oxidations- und hydrolyseempfindlich.

Unter diesem Vorzeichen war die Synthesemöglichkeit eines β-Stiba-trimethincyanins von vornherein fraglich.
Daß sich mit der beim Phosphor und Arsen angewandten Methode beim Antimon nichteinmal die übliche Cyaninvorstufe nach Gleichung (19) darstellen ließ, war jedoch überraschend.



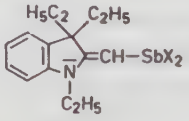
16

44a (X = Cl)

44b (X = Br)

(19)

Die Umsetzung von Antimon(III)-chlorid bzw. -bromid mit 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin 16 mit oder ohne Hilfsbase unter sehr vielen verschiedenen Reaktionsbedingungen ergab jedesmal einen Niederschlag von metallischem Antimon und neben der Ausgangsbase 16 wahrscheinlich polymere, nicht identifizierte Produkte.
Die gute Abschirmung des Antimons in 44 durch die sperrigen Indolinreste ließ eigentlich eine gewisse Stabilität des Halogenstibans erhoffen, so daß die Nebenreaktionen, wie schon bei den Arsenverbindungen mit Trimethyl-Endgruppen vermutet wurde (Kapitel 3.2), auf der Stufe des als Zwischenprodukt angenommenen nur einseitig abgeschirmten Monosubstitutionsproduktes 45 stattgefunden haben müssen.



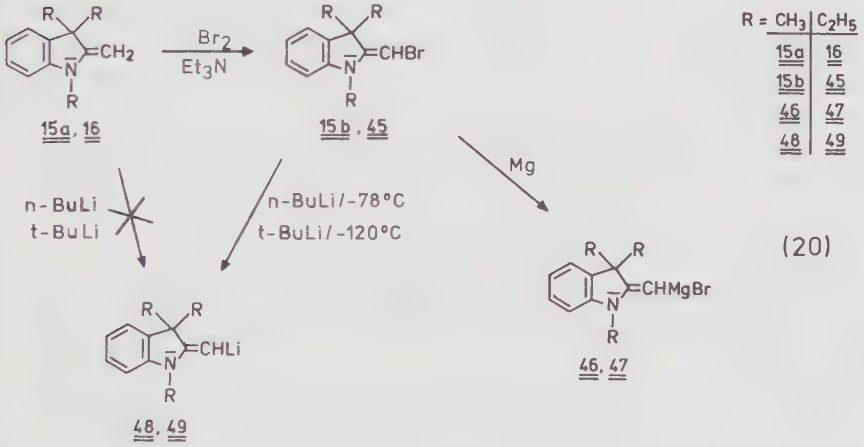
45

Das Stiban 45 ist seinerseits gegenüber 16 vermutlich zu wenig reaktiv, um bei tiefen Temperaturen mit 16 zu 44 weiterzureagieren.

Um doch noch zu 44 zu gelangen, mußte die Nucleophilie der Indolinbase 16 wesentlich erhöht werden, damit schon bei niedriger Temperatur ein vollständiger Umsatz zur Cyaninvorstufe stattfinden konnte. Diese Forderung war nur durch eine metallorganische Verbindung zu erfüllen.
Im folgenden wird daher berichtet, wie aus 15a und 16 geeignete, an der Methylengruppe metallierte Derivate gewonnen wurden und welche Produkte sich bei den Reaktionen mit Antimon(III)-bromid ergaben.

8.2 Metallierung der 1,3,3-Trimethyl- und 1,3,3-Triethyl-2-methylenindoline

Die Indolinderivate 15a und 16 gehören zur Verbindungsklasse der Enamine und lassen sich wegen der geringen Acidität der doppeltgebundenen Methylengruppen durch lithiumorganische Verbindungen nicht direkt in β-Stellung zum Stickstoffatom metallieren (Gl. 20). Man kann sie aber, wie DUHAMEL und POIRIER an einfach gebauten Enaminen erstmalig demonstrierten [133], auf dem Umweg über die bromierten Verbindungen in ihre β-Lithioderivate überführen.



R = CH_3	C_2H_5
15a	16
15b	45
46	47
48	49

(20)

Die Indoline 15a und 16 wurden nach dem in Kapitel 2.2 für 15a schon beschriebenen Verfahren zu den nur bei tiefer Temperatur (<-20 °C) über längere Zeit haltbaren Bromverbindungen 15b und 45 umgesetzt.
Aus den Bromierungsprodukten konnten nach einem bei Vinylhalogeniden etablierten Verfahren [134] mit Magnesium in Tetrahydrofuran bei ca. 50 °C die neuartigen Grignardverbindungen 46 und 47 gewonnen werden (Gl. 20). Die Ethylverbindung 45 erwies sich gegenüber 15b als etwas weniger reaktiv.

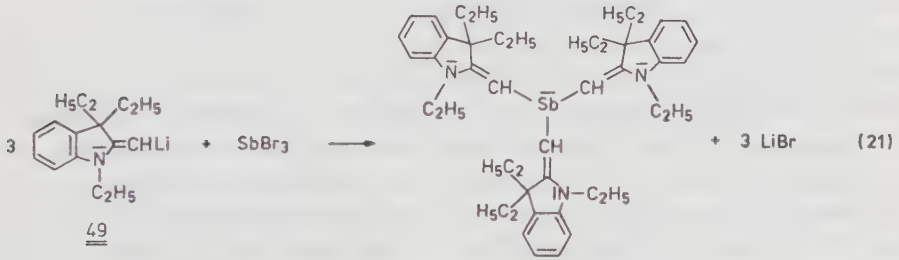
Unter besonders schonenden Bedingungen ließ sich die Darstellung der lithiierten 2-Methylenindoline 48 und 49 durch Umsetzung von 15b und 45 mit n-Butyllithium (n-BuLi) bei -78 °C in Tetrahydrofuran oder mit t-Butyllithium (t-BuLi) bei ca. -120 °C in Tetrahydrofuran/Diethylether/Pentan (4 : 1 : 1) durchführen.

Für die folgenden Umsetzungen mit Antimon(III)-bromid erwies sich die zuletzt genannte Methode, die von SEEBACH und NEUMANN für Vinylhalogenide publiziert wurde [135], als besonders vorteilhaft, da durch die Anwendung einer gegenüber dem Bromenamin doppeltmolaren Menge an Metallierungsreagenz nicht nur ein vollständiger Brom-Lithium-Austausch gewährleistet war, sondern auch kein zu Nebenreaktionen Anlaß gebendes Bromalkan entstand. Das zunächst gebildete t-Butylbromid reagiert nämlich mit dem überschüssigen t-Butyllithium zu Isobuten, Isobutan und Lithiumbromid ab.
Daß bei den Reaktionen wirklich die gewünschten Metallierungsprodukte 46 bis 49 entstanden waren, wurde durch Hydrolyse und Alkylierung überprüft. Der Zusatz von Wasser zu Proben der die Metalloderivate enthaltenden Lösungen führte quantitativ zu den Grundkörpern 15a und 16 (^{1}H-NMR), die Umsetzung mit Iodmethan in 50 - 60proz. Ausbeute (^{1}H-NMR) zu den entsprechenden an der Methylengruppe methylierten Verbindungen.

Abgesehen von der Nutzung der metallierten 1,3,3-Trimethyl- und 1,3,3-Triethyl-2-methylenindoline zur Synthese der geplanten Halogenstibane dürften diese hochgradig nucleophilen Verbindungen sehr wertvolle Reagenzien zur Darstellung von Farbstoffen sein, die mit den üblichen heterocyclischen Enaminen nicht oder nur in schlechter Ausbeute zugänglich sind.

8.3 Darstellung des Tris(1,3,3-triethylindolin-2-yliden-methyl)stibans

Nach der Umsetzung einer entsprechend der SEEBACH'schen Methode hergestellten Lösung von 49 mit Antimon(III)-bromid im Molverhältnis von 2 : 1 , bei ca. -100 °C, die eigentlich zu 44b führen sollte, ließ sich aus dem Reaktionsgemisch durch das im experimentellen Teil (Versuch 7.3) geschilderte Verfahren ein weißes, feinkristallines Pulver von Schmelzpunkt 155 - 158 °C in 9proz. Ausbeute isolieren, das durch Elementaranalyse, ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren als das Tris(1,3,3--triethylindolin-2-ylidenmethyl)stiban 50 identifiziert wurde. Da die Reaktion in der Weise durchgeführt worden war, daß eine Lösung von Antimon(III)-bromid in Tetrahydrofuran zu dem metallorganischen Substrat tropfte, war letzteres ständig im Überschuß vorhanden, so daß ein dreifacher Angriff am Antimon stattfinden konnte (Gl. 21).



49 50

Das Stiban 50 ist bei weitem nicht so hydrolyseempfindlich wie das Monohalogenphosphan 39 und -arsan 40. In einer mit Wasser geschüttelten Lösung von 50 in Deuterochloroform waren nach fünfzehn Minuten im ^{1}H-NMR-Spektrum noch immer die Signale des Stibans neben denen von 16 als erwartetem Hydrolyseprodukt zu erkennen.

Aus dem nach der Isolierung von 50 verbliebenen Reaktionsgemisch fiel nach dem Einengen bei -20 °C ein weiteres Produkt aus.

Die Ausbeute war so gering, daß Reinigungsversuche unterbleiben mußten. Es handelte sich um ein gelbes, mikrokristallines, äußerst hydrolyseempfindliches Pulver, dessen ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren zu der Vermutung Anlaß gaben, es könne sich um das ursprünglich gewünschte dinucleare Produkt 44b handeln. Die Elementaranalyse ergab zwar für Brom zu hohe und für Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zu niedrige Werte, doch ließe sich dies durch eine Verunreinigung mit bei der Reaktion ebenfalls entstandenem Lithiumbromid erklären.

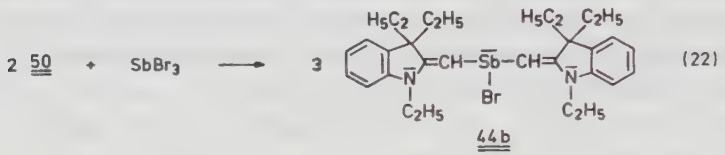
8.4 Darstellung des Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)stibans

Die Möglichkeit nun doch noch zum Vorprodukt für ein Stibacyanin zu gelangen, war Ausgangspunkt für einen weiteren Versuch, bei dem im umgekehrten Verfahren zu vorher eine Lösung von 49 bei ca. -100 °C zu Antimon(III)-bromid in Tetrahydrofuran getropft wurde.
Wie vermutet, konnte in einer eingedampften Probe der Reaktionslösung ^{1}H-NMR-spektroskopisch kein Trialkenylstiban 50 nachgewiesen werden. Dagegen waren deutlich die Methinsignale (2 Isomere) der schon bei der vorigen Umsetzung isolierten gelben Verbindung zu erkennen. Da das Reaktionsgemisch nicht wäßrig aufgearbeitet werden durfte, bereitete die Entfernung des Tetrahydrofurans und des Lithiumsalzes einige Schwierigkeiten.
Das Lösungsmittel wurde zunächst im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur weitgehend abdestilliert und die zurückbleibende sirupartige Masse fünf Stunden einem Vakuum von 10^{-4} Torr ausgesetzt. Nach der Digestion des Rückstandes mit wenig Chloroform (!; siehe später) fiel der größte Teil des Lithiumbromids aus und wurde durch Filtration abgetrennt. Danach wurde die Mutterlauge im Vakuum (10^{-2} Torr) eingeengt und der zurückbleibende schwarze, viskose Substanzkuchen mit einem Dreifachen an Diethylether digeriert. Nach Abdekantieren

von einer öligen Abscheidung und Aufbewahren der gelben etherischen Lösung bei ca. -20 °C fiel innerhalb von sechzehn Stunden ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und durch Extraktion mit n-Pentan weiter gereinigt wurde. Der aus dem Extrakt im Gefrierfach erneut ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuum (10^{-4} Torr) bei 60 °C getrocknet. Da sich unter diesen Bedingungen Zersetzungserscheinungen in Form von Verfärbungen abzuzeichnen begannen, wurde die Trocknung nach einer Stunde abgebrochen.
Das Produkt, bei dem es sich unzweifelhaft um das Bromstiban 44b handeln mußte (ca. 20 % Ausbeute), war nach Auskunft der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren noch nicht ganz sauber. Die Elementaranalyse ergab für jedes der am Aufbau der Verbindung beteiligten Elemente einen um ca. 6 % (relativer Fehler) zu niedrigen Wert, jedoch erstaunlicherweise einen Chlorgehalt von 5.5 % . Als Ursache dafür kommt nur Chloroform in Frage, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte analytisch kaum ins Gewicht fallen. Eine andere Chlorverbindung, deren Entstehen ohnehin rätselhaft wäre, müßte sich auch in den Analysendaten der anderen Elemente in signifikanter Weise niedergeschlagen haben. Bei sorgfältiger Auswertung des ^{13}C-NMR-Spektrums findet man tatsächlich ein ungewöhnlich großes Restsignal für nicht deuteriertes Chloroform. Die Tatsache, daß selbst nach der Extraktion mit n-Pentan der nur einmal ganz am Anfang der Aufarbeitung von 44b angewendete Chlorkohlenwasserstoff noch im Produkt enthalten ist, spricht für eine außerordentlich stabile Adduktbildung.

Den endgültigen Beweis für die als 44b interpretierte Konstitution der isolierten gelben Antimonverbindung erbrachte ein Versuch im NMR-Rohr, bei dem in Deuterochloroform das Stiban 50 mit Antimon(III)-bromid im Molverhältnis 2 : 1 gemischt wurde und augenblicklich eine gelbe Lösung entstand, die das ^{1}H-NMR-Spektrum von 44b aufwies, nunmehr ohne jegliche Verunreinigungen.
Das leicht in reiner Form gewinnbare 50 ist also in der Lage nach Gleichung (22) eine Art Komproportionierungsreaktion mit Antimon(III)-bromid einzugehen, unter glatter Bildung des

Vorproduktes für ein β-Stiba-trimethincyanin.
Damit ist eine Methode aufgezeigt worden, die in Zukunft auf rationelle Weise zu der sauberen Verbindung 44b führen kann, wobei eine definierte Menge an Kristall-Chloroform nicht störend sein würde.



44b

In einem letzten Experiment wurde geprüft, ob sich 44b mit Oxoniumsalz analog zu den Phospha- und Arsaverbindungen zu einem β-Stiba-trimethincyanin umsetzen ließ. Dies war nicht der Fall. Die Entstehung von Dimethylether (^{1}H-NMR) zeigte zwar eine Reaktion an, doch färbte sich die Lösung weder blau, noch waren im ^{1}H-NMR-Spektrum die bei tiefem Feld erwarteten Signale der Methinprotonen eines Stibacyanins zu erkennen.
Da 44b im Grunde eine metallorganische Verbindung ist, findet möglicherweise eine Alkylierung an den elektronenreichen Methingruppen statt.

Diesen Fragenkomplex aufzuklären, um durch Variation der Reaktionsbedingungen, abermalige Abwandlung des Heterocyclus oder Entwicklung neuer Synthesestrategien letztlich doch noch zu einem β-Stiba-trimethincyanin zu gelangen, muß zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

8.5 Spektroskopische Eigenschaften der Tri- und Dialkenylstibane

Die in den Abb. 31 und 32 dargestellten ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von 50 sind recht komplex aufgebaut. Betrachtet man zunächst nur die Methingruppen, so finden sich in beiden Spektrenarten je drei Signale für 10-H bzw. C-10 .

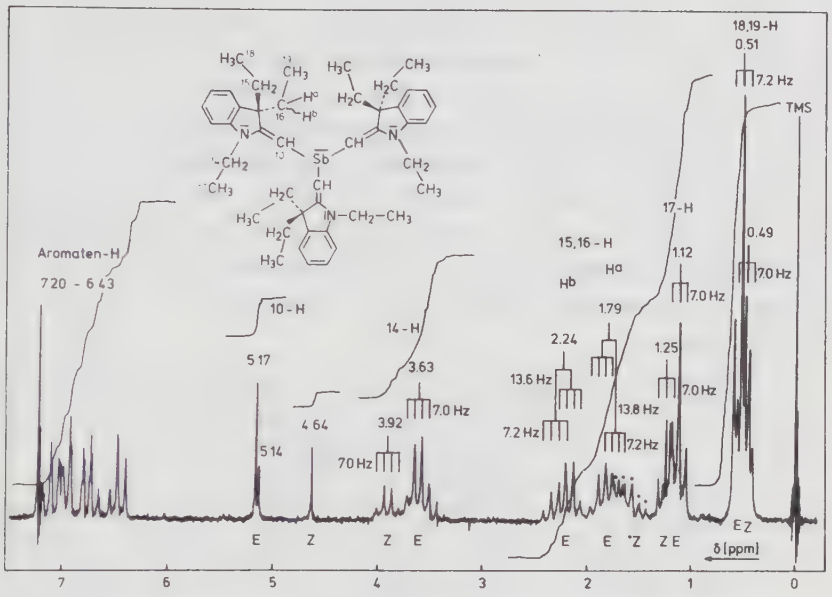


Abb. 31: ^{1}H-NMR-Spektrum des Tris(1,3,3-triethylindolin-2--ylidenmethyl)stibans 50 in $CDCl_3$, aufgenommen am XL-100 (FS), Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Die sich bereits aus den relativen Intensitäten dieser Signale ergebende Korrelation zwischen ^{1}H- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen wird durch selektives Entkoppeln des Hochfeld-^{13}C-NMR-Signals bei 84.2 ppm unter Einstrahlung mit der Resonanzfrequenz des Hochfeld-^{1}H-NMR-Signals bei 4.64 ppm bestätigt. Nach den in Kapitel 2 erarbeiteten Kriterien handelt es sich um drei unterschiedliche Indolinreste, von denen derjenige, dessen Signale bei 4.64 ppm (10-H) bzw. 84.2 ppm (C-10) erscheinen (Z)-Konfiguration an den exocyclischen Doppelbindungen besitzt und diejenigen, die bei 5.17 und 5.14 ppm (10-H) bzw. 87.0 und 86.5 ppm (C-10) absorbieren, (E)-konfiguriert sein müssen. Die Schlußfolgerung

erscheint zunächst etwas voreilig, doch stimmen alle anderen den Spektren zu entnehmenden Daten mit dieser Interpretation überein. Und zwar ist im ^{1}H-NMR-Spektrum das 14-H-Signal der (Z)-Form bei 3.92 ppm erwartungsgemäß relativ zu dem der (E)-Form bei 3.63 ppm zu tiefem Feld verschoben. Für 15,16-H weisen die chemischen Verschiebungen entsprechend den Voraussagen für die (E)- und (Z)-konfigurierten Strukturelemente in die entgegengesetzte Richtung. Auch für 17-H und 18,19-H sind neben den von (E)-Formen herrührenden Signalen die der (Z)-Indolinreste auszumachen, die jedoch nur durch Intensitätsvergleiche einer bestimmten Stereochemie zugeordnet werden können.

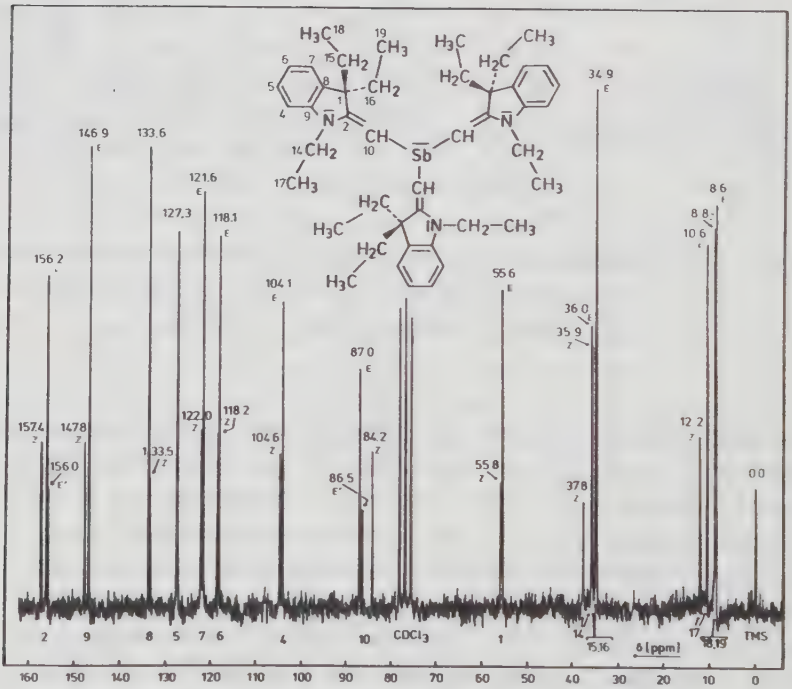


Abb. 32: ^{13}C-NMR-Spektrum des Tris(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)stibans 50 in $CDCl_3$, aufgenommen am FX-100, ^{1}H-breitbandentkoppelt, Standard: TMS, Lock: ^{2}H.

Die Aufspaltungsmuster und chemischen Verschiebungen aller Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum stehen im Einklang mit der Konstitution von 50. Beachtenswert sind die im Vergleich zu dem Halogenphosphan 39, dem -arsan 40 und dem anschließend kurz spektroskopisch diskutierten -stiban 44b zu hohem Feld verschobenen Methinprotonen-Signale, die Ausdruck einer erhöhten Elektronendichte sind. Der gleiche Effekt schlägt sich im ^{13}C-NMR-Spektrum in einer relativen Hochfeldlage der C-10-Signale nieder.
Außer für C-10 sind nur noch für C-2 alle drei chemisch verschiedenen Heterocyclen in Form unterschiedlicher ^{13}C-Resonanzfrequenzen zu beobachten. Die anderen Hauptsignale der (E)-Formen sind jeweils nur noch von einem Signal mit geringerer Intensität begleitet, außer bei C-5 und C-8, bezüglich derer offenbar alle nicht äquivalenten Indolinreste isochron sind. Wichtig für die Konfigurationszuordnung ist im ^{13}C-NMR-Spektrum außer den Signalen für C-10 lediglich der Absorptionsbereich von C-14 und C-15,16 , innerhalb dessen beide (Z)-Signale wie erwartet zu tiefem Feld verschoben sind.

Die Frage, wie sich die chemisch unterschiedlichen Heterocyclen auf die Isomere von 50 verteilen, kann nur teilweise geklärt werden. Das dem ^{1}H-NMR-Spektrum zu entnehmende Intensitätsverhältnis zwischen (E), (E') und (Z) von ca. 4 : 1 : 2 läßt folgende Möglichkeiten offen:
Entweder gehört das große Methinsignal bei 5.17 ppm einem (E,E,E)-Isomeren an, dann müßte die zweite Molekülsorte (E,Z,Z)-Konfiguration besitzen. Oder die beiden großen Signale bei 5.17 und 4.64 ppm sind Ausdruck eines (E,E,Z)-Isomeren, worauf für das kleine Signal bei 5.14 ppm nur ein (E,E,E)-konfiguriertes Stiban in Frage käme. Die Tatsache, daß in beiden Spektrenarten (^{1}H- und ^{13}C-NMR) maximal drei unterschiedliche Indolinreste zu erkennen sind, macht es unwahrscheinlich, daß 50 in mehr als zwei Isomeren auftritt.

Die spektroskopischen Untersuchungen von 44b haben vorläufigen Charakter. Es sollen daher nur wenige bedeutsame Merkmale angegeben werden.

Wie die analogen Phosphor- und Arsenverbindungen erscheint das Bromstiban 44b in Form zweier Isomerer, von denen das in der höheren Konzentration mit Sicherheit (E,E)-Konfiguration innehat. Für das andere Isomere macht das ^{13}C-NMR-Spektrum mit zwei intensitätsschwachen Signalen für C-10 wie bei 39 und 40 die Existenz einer (E,Z)-Verbindung wahrscheinlich. Die fehlende Analysenreinheit von 44b behaftet diesen Befund mit einem gewissen Unsicherheitsfaktor.
In Tab. 19 sind die ^{1}H- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen der Methingruppen von 44b zusammen mit denen von 39 und 40 wiedergegeben.

Tab. 19: ^{1}H- und ^{13}C-chemische Verschiebungen des Brom-bis-(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphans 39, -arsans 40 und -stibans 44b ((E)-Teil des (E,E)-Isomeren und (Z)-Teil des (E,Z)-Isomeren), gemessen in $CDCl_3$, δ-Werte in ppm relativ zu TMS.

		39	40	44b
C-10	(E)	95.8	97.5	93.5
	(Z)			90.6
10-H	(E)	5.64	5.84	6.04
	(Z)		5.35	5.48

Ein Vergleich der δ-Werte macht deutlich, daß von den elektronischen Verhältnissen in der Umgebung des Antimons her eine Ähnlichkeit zwischen den drei Verbindungen kaum bestritten werden kann. Dies sollte auch ein Hinweis darauf sein, daß die Synthese eines β-Stiba-trimethincyanins durchaus realisierbar erscheint.

9 Zusammenfassung der Ergebnisse

β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyaninfarbstoffe mit Indolin-Endgruppen ließen sich durch Umsetzung der entsprechenden heterocyclischen Enamine 15a und 16 mit Phosphor(III)- bzw. Arsen(III)-halogeniden und Behandlung der zunächst entstehenden Dialkenylhalogenphosphane und -arsane mit Trimethyloxonium--tetrafluoroborat in guten Ausbeuten gewinnen.
Für den letzten Reaktionsschritt wurde die teilweise Ionisation der Cyaninvorstufen in polaren Lösungsmitteln in Farbstoffkationen und Halogenidionen ausgenutzt, die eine leichte Alkylierung der Anionen erlaubte und somit ihren Austausch gegen das nicht nucleophile Tetrafluoroborat herbeiführte.

Als Reaktionsmedien eigneten sich am besten halogenierte Kohlenwasserstoffe, in denen sich sowohl die Vorstufen als auch die Trimethincyanine gut lösten und die wegen fehlender nucleophiler Eigenschaften, etwa im Vergleich zu Alkoholen, nicht in der Lage waren mit den hochreaktiven Farbstoffkationen zu reagieren.
Die neuartigen Phospha- und Arsacyanine fielen bei der Darstellung zum Teil in Form großer, metallischgrün glänzender Kristalle an, die sich in polaren Lösungsmitteln mit tiefblauer Farbe lösten.

Oligomerisierungstendenzen des β-Arsa-trimethincyanins mit Trimethylindolin-Endgruppen wurden durch Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren Heterocyclus mit drei Ethylgruppen vermieden.

Die extreme Hydrolyseempfindlichkeit sowohl der Halogenphosphane 21 und 39 bzw. der Halogenarsane 22 und 40 als auch der Cyanine 13c,d und 14c,d erforderte ein Arbeiten unter völligem Feuchtigkeitsausschluß in abgeschlossenen Apparaturen, unter Reinststickstoff und Verwendung hochgradig getrockneter Lösungsmittel.

Die Konstitution aller neuen Verbindungen ist durch korrekte Elementaranalysen, ^{1}H-, ^{13}C- und z.T. ^{31}P-NMR-, Massen- sowie UV/VIS-Spektren gesichert.

Die hohe Reaktionsfreudigkeit der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine findet in der raschen Hydrolyse der Verbindungen ihren Ausdruck. Dabei erfolgt nucleophiler Angriff von Wassermolekülen an den meso-Heteroatomen und nach Protonierung der Methingruppen Spaltung der Phosphor- bzw. Arsen-Kohlenstoff-Bindungen, so daß 2-Methylenindoline und deren Quartärsalze einerseits und Phosphorig- und Arsenigsäurederivate andererseits entstehen. Im Falle der Phosphorverbindung 13c, deren Hydrolyse genauer untersucht wurde, schließt sich noch eine Redoxreaktion an, bei der vermutlich Hydridionen von der zunächst entstandenen Phosphorigen Säure auf das heterocyclische Quartärsalz übertragen werden, unter Bildung von 1,2,3,3-Tetramethylindolin und Phosphorsäure.
Bei Phospha- und Arsacyaninen läßt sich eine reversible Protonierung erreichen, die analog den literaturbeschriebenen Kohlenstoffcyaninen an der Methingruppe stattfinden sollte.

Fehlgeschlagene Oxidationsversuche am Bromphosphan 21b, die zu einem Phosphanoxid führen sollten, machen auch für die Heterocyanine, denen die Vorstufen elektronisch schon sehr ähnlich sind, eine gezielte Reaktion mit Sauerstoff an den meso-Atomen unwahrscheinlich.

Dagegen setzten sich das Bromphosphan 21b und das Bromarsan 22b mit Phenyllithium in glatter Reaktion zu den entsprechenden Phenylphosphanen 25 und Phenylarsanen 26 um, wobei 25 mit Wasserstoffperoxid zu dem sauerstoff- und feuchtigkeitsunempfindlichen Phenylphosphanoxid 28 oxidiert werden konnte.

Alle synthetisierten Dialkenylphosphane und -arsane besitzen ähnliche NMR-spektroskopische Eigenschaften. Sie treten in Lösung meistens in Form zweier Stereoisomerer auf. Untersuchungen an Modellverbindungen ergaben eindeutige Zuordnungskriterien zwischen ^{1}H- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen der Alkyl- und exocyclischen Methingruppen der Heterocyclen und den Konfigurationen an den Enamin-Doppelbindungen der Indolinreste. Außer bei 28 ist für die disubstituierten Phosphane und Arsane die (E,E)-Kombination

thermodynamisch am stabilsten. Eine Unterscheidung zwischen (E,Z)- und (Z,Z)-Formen der wesentlich geringer konzentrierten Isomeren konnte nur in einigen Fällen mit Sicherheit getroffen werden.

Die NMR-Spektren der stereochemisch einheitlichen β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine und die der zu Vergleichszwecken dargestellten analogen β-Carba- und β-Azafarbstoffe, von denen 14b bisher unbekannt war, unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Absorptionsfrequenzen der Methinkohlenstoff- und Methinwasserstoffatome. Die Signale der betreffenden Kerne erleiden für die Stickstoff-, Phosphor- und Arsenverbindungen beträchtliche Tieffeldverschiebungen gegenüber den unsubstituierten Vertretern. Während die Effekte bei den Azacyaninen Ausdruck der hohen Elektronegativität des in der Polymethinkette befindlichen Stickstoffs sind und in den ^{1}H-NMR-Spektren der Phospha- und Arsacyanine durch die Anisotropien der meso-Heteroatome bedingt sind, gibt es für die entsprechenden ^{13}C-chemischen Verschiebungen der zuletzt genannten Farbstoffe noch keine befriedigende Erklärung. Die extreme Tieffeldlage der ^{31}P-NMR-Signale der Phosphacyanine 13c und 14c bei ca. 350 ppm ist gemeinsam mit der hohen Elektrophilie der meso-Heteroatome in den β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyaninen das Resultat einer stark erniedrigten Elektronendichte an diesen Atomen. Vergleiche mit anderen Phosphor- und Arsenverbindungen, die die Gruppe-V-Atome ebenfalls als dreibindige, zweifach koordinierte Bestandteile enthalten, zeigen jedoch, daß der stark positivierte Charakter des Phosphors und des Arsens in den Trimethincyaninen weniger eine inhärente Eigenschaft derartig hybridisierter Heteroatome ist, sondern vielmehr eine Folge der Ladungsalternanz in den Polymethinchromophoren.

In den UV/VIS-Spektren der Trimethincyanine fallen die stark bathochromen Verschiebungen der Absorptionsbanden bei den Phospha- und Arsacyaninen gegenüber denen der Carbaanaloga auf, die nach der Anwendung konventioneller Elektronegativitätsskalen

für die Heteroatome in die entgegengesetzte Richtung hätten weisen müssen. Die Lage der UV/VIS-Banden läßt sich aber mit Hilfe des KUHN'schen Elektronengasmodells zumindest qualitativ durch die bei den Phosphor- und Arsenfarbstoffen verlängerten Chromophorsysteme verstehen.

Die langwellige Lichtabsorption und die hohen, für Polymethinfarbstoffe charakteristischen Extinktionskoeffizienten zeigen neben den anderen physikalischen Daten am deutlichsten, daß es sich bei den β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyaninen um durchkonjugierte π-Systeme handelt, in die die Heteroatome vollständig integriert sind.

Diese Erkenntnis wird durch das vorläufige Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse des Arsacyanins 14d bestärkt, nach der die Bindungslängen zwischen dem Arsen und den benachbarten Kohlenstoffen wesentlich kürzer sind als entsprechende Einfachbindungen und zusammen mit dem Bindungswinkel am Arsen den Werten gleichen, die bei analogen Arsaaromaten von anderen Arbeitsgruppen gefunden wurden.

Ein weiteres Ergebnis der Strukturuntersuchung ist die all-trans-Konfiguration der Polymethinkette von 14d im Festkörper. Diese Stereochemie wurde auch bei 14d und den anderen Trimethincyaninen mit Indolin-Endgruppen in Lösung gefunden, und zwar durch Nuclear-Overhauser-Experimente und Nutzung der Informationen aus den NMR-Kopplungskonstanten.

Die Darstellungsversuche eines β-Stiba-trimethincyanins führten nur zu vorläufigen Ergebnissen. Auf dem Weg zu diesem Syntheseziel wurden an der Methylengruppe metallierte 1,3,3-Trimethyl- und 1,3,3-Triethyl-2-methylenindoline gewonnen, deren gegenüber den Ausgangsbasen 15a und 16 wesentlich gesteigerte Nucleophilie sie auch für andere Synthesen brauchbar erscheinen läßt.
Die Metallderivate ließen sich mit Antimon(III)-bromid zu dem allerdings noch nicht analysenreinen Dialkenylbromstiban 44b umsetzen, das auch durch Komproportionierung des ebenfalls

erhaltenen Trialkenylstibans 50 mit Antimon(III)-bromid zugänglich war. Eine Reaktion von 44b mit Trimethyloxonium--tetrafluoroborat zu einem β-Stiba-trimethincyanin gelang zwar in vororientierenden Versuchen nicht, doch NMR-spektroskopische Befunde, die auf die Ähnlichkeit des Bromphosphans 39 und Bromarsans 40 mit dem Bromstiban 44b hindeuten, lassen eine solche Umsetzung für die Zukunft nicht unmöglich erscheinen.

B Experimenteller Teil

1 Vorbemerkungen

1.1 Messungen

Die Schmelzpunkte der wasser- und sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden in abgeschmolzenen Kapillaren mit dem Schmelzpunktgerät SMP-20 der Fa. BÜCHI Laboratoriumstechnik AG, Flawil/Schweiz, bestimmt; die der übrigen Substanzen mit dem KOFLER-Mikroheiztisch RCH der Fa. REICHERT, Wien.

Die Elementaranalysen erstellten Herr R. PFEIFFER vom Analytik-Servicelabor des Fachbereichs Chemie, Marburg, und das Mikroanalytische Laboratorium MALISSA-REUTER, Elbach. Tetrafluoroborate wurden unter Zusatz von Vanadin(V)-oxid verbrannt.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in der zentralen NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie, Marburg, durch die Herren S. BERGER, G. HÄDE, A. MBONIMANA und K. SCHLÜTER unter Routine-Meßbedingungen. Die Meßtemperaturen entsprachen den üblichen Betriebstemperaturen in den Probeköpfen der NMR-Geräte. Als Standards (δ = 0 ppm) dienten internes TMS (^{1}H- und ^{13}C-NMR) und externe 85proz. Phosphorsäure (^{31}P-NMR), mit positiven δ-Werten bei tiefem Feld. Soweit nicht anders vermerkt, wurde Deuterochloroform, mit einem Deuterierungsgrad von > 99 %, als Lösungsmittel verwendet und auf Deuterium eingelockt.

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden an den Geräten VARIAN HA-100 bei 100.0 MHz, XL-100 bei 100.1 MHz und JEOL FX-100 bei 99.6 MHz im Frequency-Sweep-(FS) oder Puls-Fourier-Transform-Verfahren (FT) bei einer Sweep-Breite von 1000 Hz aufgenommen. Zum Nachweis von ^{31}P-Kopplungen wurden ^{31}P-entkoppelte ^{1}H-NMR-Spektren herangezogen.

Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden an den Geräten VARIAN XL-100 bei 25.23 MHz, CFT-20 bei 20.00 MHz und JEOL FX-100 bei 25.05 MHz im FT-Verfahren aufgenommen. Die Sweep-Breiten betrugen 5000 Hz (XL-100, FX-100) bzw. 4000 Hz (CFT-20) bei ca. 16000 (XL-100) bzw. 8000 Datenpunkten (CFT-20, FX-100). Die chemischen Verschiebungen und ^{31}P-^{13}C-Kopplungskonstanten wurden ^{1}H-breitbandentkoppelten und die ^{13}C-^{1}H-Kopplungskonstanten ^{1}H-gekoppelten (gated decoupled) NMR-Spektren entnommen. Zum Nachweis der ^{31}P-Kopplungen wurden Spektren bei anderen Sendefrequenzen aufgenommen.

Die ^{31}P-NMR-Spektren wurden am VARIAN XL-100 bei 40.5 MHz im FT-Verfahren aufgenommen. Die Sweep-Breite betrug ca. 10000 Hz bei ca. 16000 Datenpunkten. Es wurden dieselben Proben wie für die Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren benutzt.

Die aufgelisteten NMR-Spektren enthalten nach der Angabe der chemischen Verschiebung in ppm in Klammern zunächst die Multiplizität des dazugehörigen Signals, die mit den üblichen Symbolen abgekürzt wird (z.B. s für Singulett, tq für Triplett von Quartett, ddm für Dublett von Dublett von Multiplett), dann in der Reihenfolge der Multiplizitätssymbole die zugehörigen Kopplungskonstanten, dann die aus den Integralspektren entnommene relative Intensität des Signals (nur bei ^{1}H-NMR-Spektren, z.B. 1 H, 3 H) und schließlich die Zuordnung durch Angabe der entsprechenden Positionsnummerierung (z.B. 2-H, C-4).

Häufig sind aus den NMR-Spektren nicht alle der theoretisch möglichen spektralen Parameter zugänglich. Diese Fälle werden bei der Auflistung der NMR-Daten folgendermaßen berücksichtigt:

1) Ist ein Signal nicht erkennbar (verdeckt oder zu intensitätsschwach), dann erfolgt keine Angabe von NMR-Daten für das entsprechende Atom.

2) Wird ein Signal im entkoppelten Spektrum beobachtet, jedoch nicht im gekoppelten, dann erfolgen neben der chemischen Verschiebung keine Angaben zu Multiplizität und Kopplungskonstanten.

3) Ist die Multiplizität eines durch Kopplung

aufgespaltenen Signals nicht erkennbar, dann wird ein "m" für die Multiplizität aufgeführt, ohne Angabe einer Kopplungskonstanten.

4) Ist die Kopplungskonstante eines Signals definierter Multplizität (außer "s") nicht bestimmbar, so erfolgt für die Kopplungskonstante nur die Angabe des Symbols "J" ohne Zahlenwert.

Treten in den NMR-Spektren mehrere Stereoisomere eines 2-Methylenindolin-Derivates gemeinsam auf, so entspricht das am Ende einer ^{1}H-NMR-Datenliste aufgeführte Intensitätsverhältnis nicht in jedem Fall dem Isomerenverhältnis, sondern dem Verhältnis der Konzentrationen an unterschiedlich konfigurierten 2-Methylenindolin-Resten. Als Beispiel sei eine Verbindung erwähnt, die in Lösung sowohl in E,E- als auch E,Z-Konfiguration vorliegt. Die Zahlenangabe für "E" umfaßt dann die Summe der Signalintensitäten aller E-Strukturelemente.
Die im Anschluß an die ^{31}P-NMR-Datenliste aufgezeigten Intensitätsverhältnisse entsprechen nur im Fall gleicher Relaxationsbedingungen für die Phosphoratome den realen Isomerenverhältnissen.

Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte mit dem UV/VIS-Spektrometer ACTA-III der Fa. BECKMANN INSTRUMENTS, Fullerton/USA, bei Raumtemperatur in Chloroform; und zwar in Quarzküvetten der Fa. HELLMA, Müllheim/Baden.

Die Massenspektren nahm Herr K. WITTKAMP mit dem doppeltfokussierenden Massenspektrometer MAT 711 der Fa. VARIAN im Felddesorptionsverfahren (FD) auf.

1.2 Allgemeine Arbeitstechnik

Die Versuche, die nachfolgend mit "N_2" gekennzeichnet sind, wurden unter inerten Bedingungen ausgeführt, und zwar folgendermaßen:

Als Inertgas diente Stickstoff, der in einer Gasreinigungsanlage

der Fa. OTTO FRITZ GmbH, Hofheim/Taunus, von Sauerstoff und Feuchtigkeit weitgehend befreit wurde.
Die Säulen dieser Anlage waren in Strömungsrichtung mit nachfolgenden Reagenzien und Adsorbenzien gefüllt:

1) Aktivierter BTS-Katalysator (Betriebstemperatur 95 °C), Fa. BASF/Ludwigshafen;
2) Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator;
3) halb Kieselgel, halb Kaliumhydroxidplätzchen;
4) und 5) Molekularsieb 5 Å.

Als Zuleitungen dienten PVC-Schläuche mit einem Außendurchmesser von 7 mm und einer Wandstärke von 2 mm (auch für Vakuum verwendbar).
Die Glasapparaturen wurden jeweils vor den Versuchen, soweit möglich, im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) bis zur schwachen Rotglut ausgeheizt.
Die verwendeten, im Handel erhältlichen Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, nach gängigen Labormethoden vorgetrocknet[136]. Daran schloß sich an für Pentan, Petrolether (40-60 °C), Diethylether und Dichlormethan eine dynamische Trocknung mit Molekularsieb 4 Å, für Chloroform eine dynamische Trocknung mit hochaktivem, basischen Aluminiumoxid, für Benzol eine statische Trocknung über Natriumdraht und für Tetrahydrofuran eine kontinuierliche Destillation von Kalium/Benzophenon. Außer Benzol waren alle Lösungsmittel stickstoffgesättigt. Deuterierte Lösungsmittel wurden als UVASOLe von der Fa. E. MERCK, Darmstadt, bezogen und statisch über Molekularsieb 4 Å nachgetrocknet und aufbewahrt.

Die benutzten Spezialapparaturen fertigte Glasinstrumentenmachermeister G. BÖSHERZ vom Fachbereich Chemie, Marburg, an.

1.3 Spezielle Arbeitstechniken

1.3.1 Extraktionen unter Inertgas

Für Extraktionen feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlicher Substanzen wurde eine Spezialfritte (Abb. 33) verwendet, die es erlaubte, Suspensionen unter inerten Bedingungen abzusaugen und ohne Umfüllen des Feststoffs eine Extraktion durchzuführen.

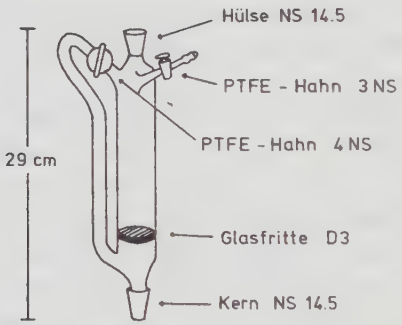


Abb. 33: Spezialfritte für Extraktionen unter inerten Bedingungen. (PTFE = Polytetrafluorethylen)

1.3.2 Darstellungsmethode der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine

Die Darstellung der äußerst hydrolyseempfindlichen Cyanine erfolgte in einer eigens für diesen Zweck konstruierten Apparatur (Abb. 34), in der die Farbstoffe in einem Arbeitsgang hergestellt und in kristalliner Form isoliert werden konnten.

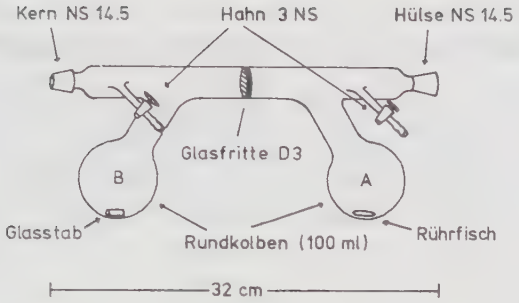


Abb. 34: Apparatur zur Darstellung, Reinigung und Kristallisation der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine.

Versuchsdurchführung:

Zunächst wird im Kolben A das Vorprodukt des Cyanins zusammen mit Oxoniumsalz und Lösungsmittel mit einem Magnetrührer gerührt. Die NS-Hülse ist dabei über ein Winkelstück an ein Quecksilberventil (nach Stutz) angeschlossen. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in den Kolben B gesaugt, wobei überschüssiges Oxoniumsalz und andere Feststoffe in Teil A verbleiben. In Kolben B überschichtet man bei geeigneter Neigung der Apparatur die Farbstofflösung vorsichtig mit dem entsprechenden Lösungsmittel, das durch die NS-Hülse zugeführt und dann in Teil B gesaugt wird. Nach der Kristallisation werden die Kristalle mit dem in B vorhandenen Stück Glasstab durch Schütteln von der Wandung gelöst und durch Absaugen über den Fritteneinsatz von der Mutterlauge getrennt. Die trockenen Kristalle können dann über den NS-Kernschliff in ein Vorratsgefäß umgefüllt werden.

1.3.3 UV/VIS-Messung der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine

Die UV/VIS-Messungen der Phospha- und Arsacyanine wurden in einer abgeschlossenen Apparatur (Abb. 35) durchgeführt, mit deren Hilfe man mit nur einer Einwaage das UV/VIS-Absorptionsspektrum bei unterschiedlichen Konzentrationen aufnehmen konnte.

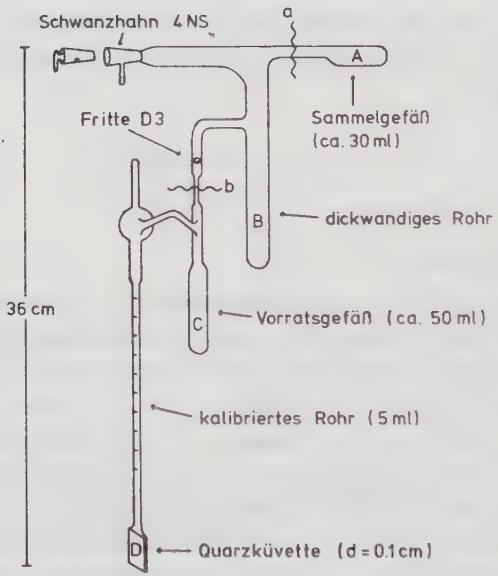


Abb. 35: Apparatur für UV/VIS-Messungen der β-Phospha- und β-Arsa-trimethincyanine.

Versuchsdurchführung:

Eine eingewogene, in einer dünnwandigen Ampulle abgeschmolzene Probe des zu messenden Farbstoffs (ca. 20 mg), die Lösungsmittelmenge (Chloroform), die nötig ist, um Teil D bis unter die obere Marke des kalibrierten Rohres zu füllen (ca. 6 ml) und einige Spatelspitzen weiteren Farbstoffs werden in Teil B eingefüllt. Die blaue Farbstofflösung wird dann in Teil A mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die Apparatur evakuiert. Nach dem Auftauen spült man alle Teile mit der Farbstofflösung aus und sammelt diese wieder in Teil A. Von dort destilliert man das Lösungmittel in den Teil C, friert es ein und schmilzt die Apparatur bei angeschlossener Vakuumpumpe bei "a" ab. Nunmehr ist man sicher, daß alle Teile des Gerätes einschließlich des Lösungsmittels so trocken sind, daß kein Cyanin mehr hydrolysiert wird. Man zerstört durch heftiges Hin- und Herbewegen die Ampulle, die während der vorangegangenen Operationen in Teil B verblieben ist, überführt die neue Farbstofflösung durch die Fritte vollständig in Teil C, friert dort ein und schmilzt bei angeschlossener Vakuumpumpe bei "b" ab. Dabei ist sorgfältig darauf zu achten, daß die Abschmelzstelle keine Farbstoffreste mehr aufweist, da diese bei den hohen Temperaturen zerstört würden und die Zersetzungsprodukte nach dem Auftauen der Lösung mit einem Teil des Cyanins reagieren könnten.
Nachdem die Apparatur nun völlig von der Außenwelt abgeschlossen ist, beginnt die eigentliche Messung. Man überführt die Farbstofflösung vollständig in den kalibrierten Teil D, dessen Gesamtvolumen einschließlich Küvette vor dem Zusammenbau der Apparatur mit einer eingewogenen Menge an Bromoform geeicht worden ist. Durch die Kenntnis des Volumens der Farbstofflösung und des Gewichtes der eingewogenen Menge an Cyanin läßt sich dessen Konzentration errechnen. Wiederholtes Überführen einiger Milliliter Farbstofflösung in Teil C und Rückdestillation des Lösungsmittels ergeben genau definierte Verdünnungsgrade.
Die Küvette wird zur Messung durch ein Loch im Deckel zum Probenraum des UV/VIS-Gerätes in den Strahlengang gebracht.
Bei der dargelegten Verfahrensweise liegen Meßfehler in den bei Extinktionsmessungen üblichen Toleranzgrenzen.

2 Darstellung einiger Derivate des 1,3,3-Trimethyl-2--methylenindolins

2.1 1,3,3-Trimethyl-2-(brommethylen)indolin 15b

Zu 8.70 g (50.0 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin und 5.05 g (50.0 mmol) Triethylamin in Tetrachlorkohlenstoff tropft man unter Eiskühlung bei ca. 0 °C langsam eine Lösung aus 8.40 g (52.5 mmol) Brom in 50 ml des gleichen Lösungsmittels. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur saugt man die Suspension ab und wäscht den Niederschlag mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff. Das Filtrat wird dreimal mit 25 ml 2N Essigsäure, einmal mit 25 ml 2N Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 25 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet (ca. 1 h), abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur entfernt (zuletzt drei Minuten bei 50 °C). Nach abermaligem Absaugen erhält man als Filtrat 7.56 g (60 %) dunkles Öl, das unterhalb -20 °C unter Luftabschluß haltbar ist.

$C_{12}H_{14}BrN$ (252.16) Ber. C 57.16 H 5.60 N 5.55
Gef. C 57.03 H 5.56 N 5.55

^{1}H-NMR (HA-100,FS): δ(E-Isomer) = 1.66 (s; 6 H; 15,16-H), 2.93 (s; 3 H; 14-H), 4.93 (s; 1 H; 10-H) und 6.39 - 7.20 ppm (m; 4 H; Aromaten-H).

δ(Z-Isomer) = 1.31 (s; 6 H; 15,16-H), 3.53 (s; 3 H; 14-H) und 4.77 ppm (s; 1 H; 10-H).

Intensitätsverhältnis E : Z ca. 4 : 1

^{13}C-NMR (CFT-20): δ(E-Isomer) = 25.3 (qq, $^1J_{CH}$ = 128.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.4 Hz; C-15,16), 29.1 (q, $^1J_{CH}$ = 137.1 Hz; C-14), 46.6 (m; C-1), 70.2 (d, $^1J_{CH}$ = 191.3 Hz; C-10), 104.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.8 Hz; C-4), 119.0 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.5 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.9 Hz; C-6), 121.5 (dd,

$^1J_{CH}$ = 156.8 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.5 Hz; C-7), 127.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-5), 137.6 (m; C-8), 145.4 (m; C-9) und 155.6 ppm (m; C-2).

δ(Z-Isomer) = 30.2 (qq, $^1J_{CH}$ = 127.3 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.8 Hz; C-15,16), 32.4 (q, $^1J_{CH}$ = 138.4 Hz; C-14), 47.6 (m; C-1), 67.1 (d, $^1J_{CH}$ = 195.5 Hz; C-10), 106.0 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.4 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.6 Hz; C-4), 119.5 (C-6), 137.0 (C-8), 147.2 (C-9) und 155.4 ppm (C-2).

2.2 1,3,3-Trimethyl-2-(dibrommethylen)indolin 15c

Zu 17.4 g (100 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin und 20.2 g (200 mmol) Triethylamin in 100 ml Dichlormethan tropft man bei 5-10 °C eine Lösung aus 32.0 g (200 mmol) Brom in 50 ml Dichlormethan und läßt noch 1 h bei 0 °C nachrühren. Die schwarze Suspension wird mit 150 ml Petrolether (40-60 °C) versetzt, abgesaugt und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur weitgehend eingeengt. Man schüttelt den Rückstand mit 100 ml Acetonitril, läßt den Kristallbrei einen Tag im Kühlschrank stehen, saugt ab, wäscht mit wenig Acetonitril und kristallisiert das Rohprodukt (ca. 14 g) unter Reinststickstoff aus siedendem Acetonitril (ca. 40 ml) um. Man erhält 7.15 g (21 %) eines gelblichen, feinkristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 63-66 °C (Zers.). Das Produkt wird unter Stickstoff und absolutem Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt.

$C_{12}H_{13}Br_2N$ (331.06) Ber. C 43.54 H 3.96 N 4.23
Gef. C 43.50 H 3.91 N 4.36

^{1}H-NMR (HA-100,FS): δ = 1.66 (s; 6 H; 15,16-H), 3.44 (s; 3 H; 14-H) und 6.54 - 7.22 ppm (m; 4 H; Aromaten-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ= 25.6 (qq, $^{1}J_{CH}$ = 128.6 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 4.2 Hz; C-15,16), 36.9 (q, $^{1}J_{CH}$ = 138.7 Hz; C-14), 50.1 (m; C-1), 56.7 (s; C-10), 107.3 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 160.1 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-4), 120.5 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 161.5 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 6.9 Hz; C-6), 121.3 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 157.1 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 8.2 Hz; C-7), 127.8 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 159.3 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.5 Hz; C-5), 137.9 (m; C-8), 147.3 (m; C-9) und 155.5 ppm (m; C-2).

2.3 1,3,3-Trimethyl-2-(2-propyliden)indolin 15d

Darstellung nach einer Vorschrift von ZATTI und FERRATINI [48] aus 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin und Iodmethan (Sdp. 128-131 °C/12 Torr, Lit.-Wert: 270 °C/762 Torr).

^{1}H-NMR (HA-100,FS): δ = 1.48 (s; 6 H; 15,16-H), 1.83 (s; 3 H; 11-H oder 11'-H), 1.88 (s; 3 H; 11-H oder 11'-H), 3.15 (s; 3 H; 14-H) und 6.44 - 7.16 ppm (m; 4 H; Aromaten-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ = 20.0 (qq, $^{1}J_{CH}$ = 125.4 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 4.8 Hz; C-11 oder C-11'), 21.8 (qq, $^{1}J_{CH}$ = 125.8 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 4.9 Hz; C-11 oder C-11'), 27.8 (qq, $^{1}J_{CH}$ ca. 125 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 4.6 Hz; C-15,16), 39.2 (q, $^{1}J_{CH}$ = 136.5 Hz; C-14), 44.7 (m; C-1), 101.9 (sept, $^{2}J_{CH}$ = 6.3 Hz; C-10), 107.4 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 158.6 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.6 Hz; C-4), 118.7 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 160.6 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.2 Hz; C-6), 120.8 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 155.7 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 8.4 Hz; C-7), 127.2 (ddd, $^{1}J_{CH}$ = 158.3 Hz, $^{2}J_{CH}$ = 1.3 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.4 Hz; C-5), 139.5 (m; C-8), 149.8 (m; C-2 oder C-9) und 150.1 ppm (m; C-2 oder C-9).

2.4 2,2'-Propandiyliden-bis(1,3,3-trimethylindolin) 15e

Darstellung nach einer Vorschrift von KUHN und WINTERSTEIN [49] aus 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin und Formaldehyd (Schmp. 119-121 °C, Lit.-Wert: 121-122 °C).

^{1}H-NMR (XL-100,FS): δ(E,E-Isomer) = 1.56 (s; 12 H; 15,16-H), 2.95 (s; 6 H; 14-H), 3.38 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz; 2 H; 11-H), 4.27 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz; 2 H; 10-H) und 6.39 - 7.20 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

δ(Z-Teil des E,Z- bzw. Z,Z-Isomeren) = 1.29 ppm(s; 6 H; 15,16-H).

Intensitätsverhältnis E : Z ca. 9 : 1

^{13}C-NMR (FX-100): δ(E,E-Isomer) = 23.1 (tm, $^1J_{CH}$ = 125.7 Hz; C-11), 27.9 (qq, $^1J_{CH}$ = 127.1 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.3 Hz; C-15,16), 28.8 (q, $^1J_{CH}$ = 136.3 Hz; C-14), 44.0 (m; C-1), 95.2 (dm, $^1J_{CH}$ = 149.5 Hz; C-10), 104.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.6 Hz; C-4), 117.4 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.1 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.1 Hz; C-6), 121.1 (dd, $^1J_{CH}$ = 155.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.9 Hz; C-7), 127.4 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.3 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.9 Hz; C-5), 137.9 (m; C-8), 146.2 (m; C-9) und 152.5 ppm (m; C-2).

δ(Z-Teil des E,Z- bzw. Z,Z-Isomeren) = 30.7 (qq, $^1J_{CH}$ = 129.4 Hz und $^3J_{CH}$; C-15,16), 33.7 (q, $^1J_{CH}$ = 136.7 Hz; C-14), 44.3 (C-1), 94.3 (m; C-10), 105.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 158.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.6 Hz; C-4), 118.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.1 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-6), 121.5 (dd, $^1J_{CH}$ = 155.5 Hz und $^3J_{CH}$; C-7), 137.6 (C-8), 147.9 (C-9) und 152.9 ppm (C-2).

2.5 2,3,4,4a-Tetrahydro-4a,9-dimethylcarbazol 15f

Darstellung nach einer Vorschrift von ZANETTI und LEVI [50] aus 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol und Iodmethan (Sdp. 154-155 °C/12 Torr, Lit.-Wert: 160-165 °C/14 Torr).

^{1}H-NMR (HA-100,FS): δ = 1.29 (s; 3 H; 15-H), 1.57 - 2.35 (m; 6 H; 11,16,19-H), 2.24 (dt, $^3J_{11\text{-H}/10\text{-H}}$ ca. 4 Hz und $^3J_{11\text{-H}/19\text{-H}}$ = 6.0 Hz; 2 H; 11-H), 2.91 (s; 3 H; 14-H), 4.47 (t, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz; 1 H; 10-H) und 6.49 - 7.21 ppm (m; 4 H; Aromaten-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ = 17.9 (tm, $^1J_{CH}$ ca. 129 Hz; C-11 oder C-19), 22.3 (tm, $^1J_{CH}$ = 128.7 Hz; C-11 oder C-19), 27.3 (qm, $^1J_{CH}$ = 125.8 Hz; C-15), 29.5 (q, $^1J_{CH}$ = 136.2 Hz; C-14), 31.3 (tm, $^1J_{CH}$ = 128.9 Hz; C-16), 42.0 (m; C-1), 89.5 (dm, $^1J_{CH}$ = 153.3 Hz; C-10), 105.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 158.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.1 Hz; C-4), 118.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.8 Hz; C-6), 121.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 156.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.2 Hz; C-7), 127.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 158.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-5), 138.9 (m; C-8), 147.8 (m; C-9) und 154.0 ppm (m; C-2).

3 Darstellung der Vorstufen für die β-Phospha- und β-Arsa--bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethiniumfarbstoffe und einiger Derivate der Vorstufen

3.1 Chlor-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphan 21a (N_2)

Darstellung nach GAMON [44] aus 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin und Phosphor(III)-chlorid (Schmp. 147-175 °C (Zers.)).

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ(E,E-Isomer) = 1.75 (s; 12 H; 15,16-H), 3.19 (s; 6 H; 14-H), 5.19 (d, $^2J_{HP}$ = 5.6 Hz; 2 H; 10-H) und 6.59 - 7.26 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

δ(Z-Teil des E,Z- bzw. Z,Z-Isomeren) = 1.38 (s; 6 H; 15,16-H), 3.75 (d, $^5J_{HP}$ = 3.3 Hz; 3 H; 14-H) und 5.07 ppm (d, $^2J_{HP}$ = 7.0 Hz).

Intensitätsverhältnis E : Z ca. 10 : 1

^{13}C-NMR (CFT-20): δ(E,E-Isomer)[x] = 29.1 (q, $^1J_{CH}$ = 137.7 Hz; C-14), 29.2 (dqm; $^4J_{CP}$ = 15.8 Hz und $^1J_{CH}$; C-15,16); 47.2 (m; C-1), 93.9 (ddd, $^1J_{CP}$ = 23.4 Hz, $^1J_{CH}$ = 152.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.0 Hz; C-10), 106.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.7 Hz; C-4), 120.4 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.5 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.9 Hz; C-6), 121.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.8 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.4 Hz), 127.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.5 Hz; C-5), 138.9 (m; C-8), 144.8 (m; C-9) und 167.5 ppm (dm, $^2J_{CP}$ = 39.8 Hz; C-2).

^{31}P-NMR (XL-100; ^{1}H-entkoppelt; Lock: ^{19}F, extern): δ(E,E-Isomer) = 85.4 ppm (s).

δ(E,Z- bzw. Z,Z-Isomer) = 91.2 ppm (s).

---

x) Bezogen auf δ($CDCl_3$) = 77.0 ppm.

3.2 Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphan **21b** (N_2)

Darstellung nach GAMON und REICHARDT [44,45] aus 1,3,3-Trimethyl--2-methylenindolin und Phosphor(III)-bromid (Schmp. 163-166 °C (Zers.)).

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ(E,E-Isomer) = 1.75 (s; 12 H; 15,16-H), 3.22 (s; 6 H; 14-H), 5.42 (d, $^2J_{HP}$ = 6.2 Hz) und 6.62 - 7.27 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ(E,E-Isomer)[x] = 28.5 (dqq, $^4J_{CP}$ = 15.5 Hz, $^1J_{CH}$ = 128.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.6 Hz; C-15,16), 29.3 (q, $^1J_{CH}$ = 137.9 Hz; C-14), 47.4 (m; C-1), 94.4 (ddd, $^1J_{CP}$ = 28.0 Hz, $^1J_{CH}$ = 151.9 Hz und $^3J_{CH}$; C-10), 106.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.2 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.9 Hz; C-4), 120.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.8 Hz; C-6), 121.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.4 Hz; C-7), 127.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.2 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.9 Hz; C-5), 138.9 (m; C-8), 144.6 (m; C-9) und 167.9 ppm (dm; $^2J_{CP}$ = 37.5 Hz; C-2).

^{31}P-NMR (XL-100; ^{1}H-entkoppelt; Lock: ^{19}F, extern):
δ(E,E-Isomer) = 103.7 ppm (s).
δ(E,Z- bzw. Z,Z-Isomer) = 111.7 ppm (s, breit).

---

x) Bezogen auf δ($CDCl_3$) = 77.0 ppm.

3.3 Chlor-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)arsan
22a (N_2)

17.40 g (100.0 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin in 80 ml Chloroform werden bei 0 °C unter Rühren langsam zu einer Lösung aus 4.53 g (25.0 mmol) Arsen(III)-chlorid in 60 ml Chloroform getropft. Nach 22 h Rühren bei Raumtemperatur wird die ockerfarbene Suspension abgesaugt und das Filtrat im Vakuum (10^{-2} Torr) zur Trockne eingedampft. Der so erhaltene rötliche Feststoff (17 g) wird dreimal mit je 60 ml, 30 ml und 20 ml Diethylether heißextrahiert. Nach Absaugen des aus dem Extrakt ausgefallenen Niederschlages und Trocknen des Produktes im Vakuum (10^{-2} Torr) erhält man 0.83 g (7.3 %) einer leuchtend gelben, feinkristallinen Festsubstanz vom Schmelzpunkt 184-185 °C (Zers.).

$C_{24}H_{28}AsClN_2$ (454.88) Ber. C 63.37 H 6.20 N 6.16
Gef. C 63.18 H 6.12 N 6.02

^{1}H-NMR (XL-100,FS): δ(E,E-Isomer) = 1.70 (s, Halbwertsbreite ca. 8 Hz; 12 H; 15,16-H), 3.15 (s, 6 H; 14-H), 5.60 (s, 2 H; 10-H) und 6.58 - 7.25 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

δ(Z-Teil des E,Z-Isomeren) = 1.39 (s; 6 H; 15,16-H), 3.68 (s; 3 H; 14-H) und 5.47 ppm (s; 1 H; 10-H).

Intensitätsverhältnis E : Z ca. 6 : 1

^{13}C-NMR (CFT-20): δ(E,E-Isomer) = 29.1 (q, $^1J_{CH}$ = 137.9 Hz; C-14), 29.4 (qm, $^1J_{CH}$ ca. 133 Hz; C-15), 30.6 (qm, $^1J_{CH}$ ca. 133 Hz; C-16), 47.1 (m; C-1), 97.5 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.2 Hz und $^3J_{CH}$ = 5.9 Hz; C-10), 106.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.1 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.9 Hz; C-4), 120.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.8 Hz; C-6), 121.5 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.4 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.4 Hz; C-7), 127.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-5), 138.5 (m; C-8), 144.8 (m; C-9) und 167.5 ppm (m; C-2).

δ(Z-Teil des E,Z-Isomeren) = 33.1 (q, $^1J_{CH}$ ca. 138 Hz; C-14), 47.7 (C-1), 96.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 158.4 Hz und

$^3J_{CH}$ = 6.5 Hz; C-10), 106.5 (C-4), 121.9 (C-7), 137.7 (C-8), 145.8 (C-9) und 167.8 oder 168.3 ppm (C-2).

δ(E-Teil des E,Z-Isomeren)= 98.4 (C-10) und 167.8 oder 168.3 ppm (C-2).

3.4 Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)arsan 22b (N_2)

17.40 g (100.0 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin in 60 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zu einer Lösung von 7.87 g (25.0 mmol) Arsen(III)-bromid in 60 ml Dichlormethan getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit wenig Dichlormethan gewaschen und das Filtrat im Vakuum (10^{-2} Torr) zur Trockne eingeengt. Der so erhaltene braune Feststoff (13 g) wird dreimal mit je 50 ml Diethylether heißextrahiert. Nach Absaugen des aus dem Extrakt ausgefallenen Niederschlages und Trocknen des Produktes im Vakuum (10^{-2} Torr) erhält man 3.35 g (27 %) eines gelben, feinkristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 171-172 °C (Zers.).

$C_{24}H_{28}AsBrN_2$ (499.33) Ber. C 57.73 H 5.65 N 5.61 As 15.00
Gef. C 57.69 H 5.65 N 5.54 As 14.76

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ(E,E-Isomer) = 1.72 (s; 12 H; 15,16-H), 3.20 (s; 6 H; 14-H), 5.69 (s; 2 H; 10-H) und 6.59 - 7.27 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

δ(Z-Teil des E,Z-Isomeren) = 1.39 (s; 6 H; 15,16-H), 3.74 (s; 3 H; 14-H) und 5.55 ppm (s; 1 H; 10-H).

δ(E-Teil des E,Z-Isomeren) = 3.22 (s; 3 H; 14-H) und 5.67 ppm (s; 1 H; 10-H).

Intensitätsverhältnis E : Z ca. 6 : 1

^{13}C-NMR (CFT-20): δ(E,E-Isomer) = 29.2 (q; $^{1}J_{CH}$ = 137.9 Hz; C-14), 29.2 (qq, $^{1}J_{CH}$ = 129.1 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 4.2 Hz; C-15,16), 47.3 (m; C-1), 96.9 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 157.6 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 6.0 Hz; C-10), 106.4 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 160.1 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.8 Hz; C-4), 120.4 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 161.6 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 6.8 Hz; C-6), 121.6 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 157.4 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 8.2 Hz; C-7), 127.8 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 159.9 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 6.9 Hz; C-5), 138.6 (m; C-8), 144.8 (m; C-9) und 167.3 ppm (m; C-2).

δ(Z-Teil des E,Z-Isomeren) = 32.9 (q, $^{1}J_{CH}$ ca. 138 Hz; C-14), 47.1 (C-1), 96.2 (C-10), 106.7 (C-4), 122.0 (C-7), 137.9 (C-8), 145.8 (C-9) und 167.8 oder 168.4 ppm (C-2).

δ(E-Teil des E,Z-Isomeren) = 97.8 (C-10) und 167.8 oder 168.4 ppm (C-2).

3.5 Iod-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)arsan 22c (N_2)

17.40 g (100.0 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin in 60 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Suspension von 11.40 g (25.0 mmol) Arsen(III)-iodid in 60 ml Dichlormethan getropft. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur, saugt ab, wäscht den Niederschlag zweimal mit wenig Diethylether und engt das Filtrat im Vakuum (10^{-2} Torr) zur Trockne ein. Nach Extraktion des so erhaltenen schwarzen Feststoffs (15 g) mit 60 ml Diethylether wird der Extrakt zusammen mit dem ausgefallenen Produkt mit 0.84 ml (6.0 mmol) Tetrafluoroborsäure (54proz. Lösung in Diethylether) versetzt und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff abgesaugt, zweimal mit wenig Diethylether gewaschen (Filtrat verwerfen) und anschließend zweimal mit je 50 ml Diethylether heißextrahiert. Man saugt den aus dem Extrakt ausgefallenen Niederschlag ab, trocknet diesen im Vakuum (10^{-2} Torr) und erhält 5.46 g (40 %) eines rotbraunen, feinkristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 188-189 °C (Zers.; Dunkelfärbung ab 140 °C).

$C_{24}H_{28}AsIN_2$ (546.33) Ber. C 52.76 H 5.17 N 5.13
Gef. C 52.65 H 5.16 N 5.22

^{1}H-NMR (XL-100,FS): δ(E,E-Isomer) = 1.70 (s; 12 H; 15,16-H), 3.20 (s; 6 H; 14-H), 5.76 (s; 2 H; 10-H) und 6.60 - 7.26 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

δ(Z-Teil des E,Z-Isomeren) = 1.38 (s; 6 H; 15,16-H), 3.80 (s; 3 H; 14-H) und 5.56 ppm (s; 1H; 10-H).

Intensitätsverhältnis E : Z ca. 6 : 1

^{13}C-NMR (CFT-20): δ(E,E-Isomer) = 28.0 (qq, $^1J_{CH}$ = 128.8 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.4 Hz; C-15,16), 29.1 (q, $^1J_{CH}$ = 137.9 Hz; C-14), 47.2 (m; C-1), 94.8 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.1 Hz; C-10), 106.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.3 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.8 Hz; C-4), 120.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.8 Hz; C-6), 121.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.4 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.2 Hz; C-7), 127.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-5), 138.2 (m; C-8), 144.7 (m; C-9) und 166.1 ppm (m; C-2).

δ(Z-Teil des E,Z-Isomeren) = 28.8 (qq, $^1J_{CH}$ und $^3J_{CH}$; C-15,16), 32.3 (q, $^1J_{CH}$ = 138.0 Hz; C-14), 94.2 (C-10), 106.6 (C-4), 122.0 (C-7), 137.8 (C-8), 145.7 (C-9) und 166.9 oder 167.3 ppm (C-2).

δ(E-Teil des E,Z-Isomeren) = 95.5 (C-10) und 166.9 oder 167.3 ppm (C-2).

3.6 Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenylphosphan 25 (N_2)

3.05 g (6.7 mmol) Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)-phosphan in 40 ml Benzol werden bei 0 °C unter Rühren mit 4.30 g (10.2 mmol) einer 20proz. Lösung von Phenyllithium in Benzol/Diethylether (70:30) versetzt. Man rührt noch 30 min, schüttelt mit 30 ml N_2-gesättigtem Wasser aus, trocknet die abgetrennte organische Phase mit Molekularsieb 4 Å, saugt vom Trockenmittel ab und dampft die Lösung im Vakuum (10^{-2} Torr) zur

Trockne ein. Der so erhaltene gelbe Feststoff (2.6 g) wird in 10 ml Benzol gelöst und in der Siedehitze allmählich mit 60 ml Isopropanol versetzt, wobei das Produkt schon teilweise ausfällt und nach 24 h bei -20 °C vollständig auskristallisiert ist. Anschließend wird abgesaugt, der Niederschlag mit wenig Isopropanol und Petrolether (40-60 °C) gewaschen und im Vakuum (10^{-2} Torr) getrocknet. Man erhält 1.90 g (63 %) eines weißen, feinkristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 191-196 °C (Zers.).

$C_{30}H_{33}N_2P$ (452.58) Ber. C 79.62 H 7.35 N 6.19
Gef. C 79.74 H 7.23 N 6.28

^{1}H-NMR (XL-100,FS): δ(E,E-Isomer) = 1.76 (d, $^5J_{PH}$ = 1.1 Hz; 12 H; 15,16-H), 3.10 (s; 6 H; 14-H), 4.67 (d, $^2J_{PH}$ = 6.2 Hz; 2 H; 10-H) und 6.52 - 7.57 ppm (m; 13 H; Aromaten-H).

δ(Z-Teil des E,Z-Isomeren) = 1.41 (s; 3 H; 15-H), 1.34 (s; 3 H; 16-H), 3.68 (s; 3 H; 14-H) und 4.56 (d, $^2J_{PH}$ = 5.4 Hz; 1 H; 10-H).

Intensitätsverhältnis E : Z ca. 11 : 1

^{13}C-NMR (XL-100, ^{1}H-entkoppelt und CFT-20, ^{1}H-gekoppelt): δ(E,E-Isomer) = 28.8 (dqm, $^4J_{CP}$ = 10.6 Hz und $^1J_{CH}$ ca. 129 Hz; C-15), 28.9 (q, $^1J_{CH}$ = 137.1 Hz; C-14), 29.8 (dqq, $^4J_{CP}$ = 14.9 Hz, $^1J_{CH}$ = 128.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.3 Hz; C-16), 45.9 (m; C-1), 89.0 (dd, $^1J_{CH}$ = 149.3 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.6 Hz; C-10), 104.9 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.8 Hz; C-4), 118.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.2 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.9 Hz; C-6), 121.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.2 Hz, $^3J_{CH}$ ca. 8 Hz; C-7), 125.8 (dt, $^1J_{CH}$ = 160.3 Hz und $^3J_{CH}$ ca. 7 Hz; C-4 ^{Ph}), 127.1 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.5 Hz; C-5), 127.4 (d, $^3J_{CP}$ = 4.3 Hz; C-3^{Ph}, 5^{Ph}), 130.0 (ddm, $^2J_{CP}$ = 15.2 Hz und $^1J_{CH}$ = 159.1 Hz; C-2^{Ph}, 6^{Ph}), 138.3 (m; C-8), 145.1 (m; C-9), 147.0 (dm, $^1J_{CP}$ = 10.5 Hz; C-1^{Ph}) und 164.5 ppm (dm, $^2J_{CP}$ = 34.9 Hz; C-2).

δ(Z-Teil des E,Z-Isomeren) = 33.5 (d, $^4J_{CP}$ = 29.5 Hz; C-14), 46.1 (C-1), 88.0 (d, $^1J_{CP}$ = 7.2 Hz; C-10), 105.3 (C-4), 121.4 (C-7) und 127.2 ppm (C-5).

δ(E-Teil des E,Z-Isomeren) = 89.3 ppm (d, $^1J_{CP}$ = 1.6 Hz; C-10).

δ(Phenyl-Gruppe des E,Z-Isomeren) = 127.7 (d, $^3J_{CP}$ = 9.6 Hz; C-3^{Ph}, 5^{Ph}) und 129.8 ppm (d, $^2J_{CP}$ = 15.6 Hz; C-2^{Ph}, 6^{Ph}).

^{31}P-NMR (XL-100; ^{1}H-entkoppelt; Lock: ^{19}F, extern):
δ(E,E-Isomer) = -54.2 ppm (s).

δ(E,Z-Isomer) = -52.5 ppm (s).

Intensitätsverhältnis E,E : E,Z = 4.3 : 1.0

3.7 Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenylarsan 26 (N_2)

Eine Suspension aus 0.74 g (1.48 mmol) Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)arsan in 5 ml Benzol versetzt man bei 0 °C unter Rühren langsam mit einer 20proz. Lösung aus Phenyllithium in Benzol/Diethylether (70:30) bis zum Farbumschlag von Orange nach Rosa. Das Reaktiongemisch wird abgesaugt, das Filtrat im Vakuum (10^{-2} Torr) zur Trockne eingeengt, der zurückbleibende weiße Feststoff mit 5 ml Petrolether (40-60 °C) digeriert, erneut abgesaugt und der Niederschlag mit 1 ml Petrolether gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man 0.42 g (57 %) eines weißen, feinkristallinen Pulvers, das ab 186 °C unter Zersetzung schmilzt. Das Produkt enthält noch eine geringe Menge an Lithiumbromid, das beim Schmelzen des Arsans als Feststoff zurückbleibt.

$C_{30}H_{33}AsN_2$ (496.53) Ber. C 72.57 H 6.70
Gef. C 72.31 H 6.73

^{1}H-NMR (XL-100,FS): δ= 1.70 (s; 12 H; 15,16-H), 3.07 (s; 6 H; 14-H), 4.84 (s; 2 H; 10-H) und 6.49 - 7.61 ppm (m; 13 H; Aromaten-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ = 29.0 (q, $^{1}J_{CH}$ = 137.0 Hz; C-14), 29.3 (qm, $^{1}J_{CH}$; C-15), 29.8 (qm, $^{1}J_{CH}$; C-16), 46.0 (m; C-1), 90.9 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 153.8 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 3.8 Hz; C-10), 105.1 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 159.4 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.8 Hz; C-4), 118.8 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 161.2 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.2 Hz; C-6), 121.5 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 156.5 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 8.7 Hz; C-7), 126.9 (dt, $^{1}J_{CH}$ = 158.9 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 6.3 Hz; C-4^{Ph}), 127.5 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 158.8 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.8 Hz; C-5 oder C-3^{Ph}, 5^{Ph}), 128.1 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 159.6 Hz und $^{3}J_{CH}$; C-5 oder C-3^{Ph}, 5^{Ph}), 131.6 (dm, $^{1}J_{CH}$ = 160.6 Hz; C-2^{Ph}, 6^{Ph}), 138.4 (m; C-8), 145.8 (m; C-9), 147.4 (m; C-1^{Ph}) und 163.5 ppm (m; C-2).

3.8 Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenylphosphanoxid 28

Eine Suspension von 1.00 g (2.2 mmol) Bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)phenylphosphan in 10 ml Aceton wird mit 0.25 g (2.2 mmol) 30proz. wäßriger Wasserstoffperoxidlösung versetzt und 10 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird abgesaugt, der Rückstand mit Aceton bei -40 °C gewaschen und im Vakuum (10^{-2} Torr) getrocknet. Man erhält 0.10 g (9.7 %) eines weißen Pulvers vom Schmelzpunkt 194-197 °C.

$C_{30}H_{33}N_2OP$ (468.59)	Ber.	C 76.90	H 7.10	N 5.98
	Gef.	C 76.60	H 7.03	N 6.26

MS (FD): m/e = 469 $(M+1)^+$ und 468 (M, Basispeak)$^+$.

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ(E,E-; E,Z- und Z,Z-Isomere) = 1.32, 1.36, 1.39, 1.62, 1.68, 1.86 (6 s; 15-H und 16-H), 3.06, 3.10, 3.40, 3.54 (4 s; 14-H), 4.38 (d, $^{2}J_{HP}$ = 13.6 Hz; 10-H), 4.44 (d, $^{2}J_{HP}$ = 11.9 Hz; 10-H), 4.50 (d, $^{2}J_{HP}$ = 11.1 Hz; 10-H), 4.58 (d, $^{2}J_{HP}$ = 10.0 Hz; 10-H), 6.54 - 7.17 (m; Indolin-Aromaten-H), 7.40 (dm, $^{4}J_{HP}$; 3^{Ph}, 4^{Ph}, 5^{Ph}-H) und 7.87 ppm (dm, $^{3}J_{HP}$ ca. 12 Hz; 2^{Ph}, 6^{Ph}-H).

Intensitätsverhältnis (gerundet):
3:6:3:3:3:6 (15-H und 16-H) :3:3:3:3 (14-H) :1:1:1:1 (10-H) : 16 (Indolin-Aromaten-H) : 6 (3^{Ph}, 4^{Ph}, 5^{Ph}-H) : 4 (2^{Ph}, 6^{Ph}-H)

^{31}P-NMR (XL-100; ^{1}H-entkoppelt; Lock: ^{19}F, extern):
δ(E,Z-Isomer) = 18.3 ppm (s).
δ(E,E- und Z,Z-Isomere) = 17.8 (s) und 18.9 ppm (s).
Intensitätsverhältnis E,E : E,Z : Z,Z ca. 1 : 2 : 1

4 Darstellung der Trimethincyanine mit 1,3,3-Trimethylindolin-Endgruppen

4.1 β-Aza-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborat 13b

Darstellung nach einer Vorschrift von NADLER [84], die jedoch stark modifiziert wurde [x].

Zu einem Gemisch aus 17.4 g (100 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2--methylenindolin, 10 ml konz. Salzsäure und 100 ml Eisessig tropft man bei 10-13 °C unter Rühren eine gesättigte wäßrige Lösung von 6.9 g (100 mmol) Natriumnitrit und läßt 30 min bei 10 °C nachrühren. Anschließend wird die feine Suspension bei 0-3 °C unter starkem Rühren allmählich mit 15.7 g (240 mmol) Zinkstaub versetzt und noch 30 min bei 0 °C nachgerührt. Man filtriert die violette Suspension, verdünnt das Filtrat mit einer Lösung aus 10 g Natriumchlorid in 500 ml Wasser und leitet 1 h lang einen mäßigen Strom von Sauerstoff durch die Lösung. Die ausgefallenen Farbstoffkristalle (11 g) werden abgesaugt und zusammen mit 50 g

---

x) Für die Mitteilung einer verbesserten Darstellungsvorschrift für 13b danke ich Herrn Dr. RAUE, Bayer AG, Leverkusen, sowie den Herrn Prof. EISTERT und Dr. ARACKAL, Universität Saarbrücken.

Natriumtetrafluoroborat in 500 ml wäßrigem Methanol (Methanol/Wasser = 3:1) 24 h gerührt. Dann wird das Methanol am Rotationsverdampfer abdestilliert, die zurückbleibende Suspension mit 500 ml Wasser versetzt, der blaue Feststoff abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Das Rohprodukt wird mit 50 ml Benzol heißextrahiert, der aus dem Extrakt ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum (10^{-2} Torr) getrocknet. Man erhält 4.75 g (21 %) eines blauen, feinkristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 237-239 °C.

$C_{24}H_{28}N_3]BF_4$ (445.32) Ber. C 64.73 H 6.34 N 9.44
Gef. C 65.29 H 6.37 N 9.41

^{1}H-NMR (HA-100,FS): δ = 1.83 (s; 12 H; 15,16-H), 3.88 (s; 6 H; 14-H), 7.20 - 7.50 (m; 8 H; Aromaten-H) und 8.12 ppm (s; 2 H; 10-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ[x)] = 25.9 (qq, $^1J_{CH}$ = 130.3 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.6 Hz; C-15,16), 32.0 (q, $^1J_{CH}$ = 142.3 Hz; C-14), 50.2 (m; C-1), 111.5 (dd, $^1J_{CH}$ = 164.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.7 Hz; C-4), 122.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.1 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-7), 126.4 (dd, $^1J_{CH}$ = 162.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 5.8 Hz; C-6), 128.8 (d, $^1J_{CH}$ = 166.4 Hz; C-10), 128.9 (dd, $^1J_{CH}$ = 166.8 Hz und $^3J_{CH}$; C-5), 141.4 (m; C-8), 142.6 (m; C-9) und 172.9 ppm (m; C-2).

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 602 (114000), 563 (64000) und 288 nm (9600 l/mol·cm).

x) Bezogen auf $\delta(CDCl_3)$ = 77.0 ppm.

4.2 β-Arsa-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborat 13d (N_2)

2.03 g (4.1 mmol) Brom-bis(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidenmethyl)-arsan und 0.60 g (4.1 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat werden in 20 ml Dichlormethan 7 h gerührt. Die blaue Lösung mit wenig festem Rückstand wird nach fünftägigem Stehenlassen abgesaugt und mit 25 ml Diethylether vorsichtig überschichtet. Nach einer Woche haben sich leuchtend rote, z.T. millimetergroße Kristalle neben blauem, feinkristallinen Material gebildet. Die Mutterlauge wird abdekantiert und der Rückstand nach Zerstoßen der großen Kristalle 7 h im Vakuum (10^{-4} Torr) bei 70 °C vom Kristallösungsmittel befreit. Man erhält 0.99 g (48 %) feine, tiefschwarze Kristalle, die ab 140 °C unter Zersetzung schmelzen. Das Produkt erweist sich auf Grund spektroskopischer Untersuchungen als nicht monomer.

$C_{24}H_{28}AsN_2]BF_4$ (506.23) Ber. C 56.94 H 5.58 N 5.53
Gef. C 54.98 x) H 5.55 N 5.29

^{1}H-NMR (XL-100,FT; Konz. ca. 10^{-3} mol/l): δ = 1.77 (s; 12 H; 15,16-H), 3.71 (s; 6 H; 14-H), 7.1 - 7.6 (m; 8 H; Aromaten-H) und 9.10 ppm (s; 2 H; 10-H).

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 656 nm (57000 l/mol·cm xx)).

x) Der zu geringe Kohlenstoffwert ist vermutlich auf Hydrolyse zurückzuführen, die nach einjähriger Lagerzeit einer geringen Substanzmenge eingetreten ist.

xx) Extrapoliert auf unendliche Verdünnung.

5 Darstellung der Vorstufen für die β-Phospha- und β-Arsa--bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethiniumfarbstoffe

5.1 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin 16

Verbesserung der Darstellungsmethode von CIAMICIAN und PLANCHER [78].

65.8 g (0.50 mol) 2-Methylindol, 172.0 g (1.10 mol) Iodethan und 70 g Ethanol (abs.) werden in einem Rühr- oder Schüttelautoklaven unter ca. 60 atm Stickstoffdruck auf 110 °C erhitzt. Nach 4 h Reaktion bei dieser Temperatur wird die Umsetzung etwa 70 h bei 100 °C fortgeführt. Danach destilliert man am Rotationsverdampfer Ethanol und überschüssiges Iodethan ab, nimmt den Rückstand in 1N Salzsäure auf und trennt die nicht vollständig alkylierten Indole [x] durch Ausschütteln mit Diethylether ab. Die wäßrige Phase wird mit 3N Natronlauge alkalisch gemacht, und die aus den Quartärsalzen freigesetzten Basen werden durch Ausschütteln mit Diethylether und Abfiltrieren der ausgefallenen Metallhydroxide isoliert. Anschließend trennt man das etherische Basengemisch durch Ausschütteln mit 2N Essigsäure in Indolenine (diese werden nicht protoniert) und Indolin 16 auf. Die beiden isomeren Indolenine überführt man in die Picrate und erhält aus Methanol das schwerer lösliche, erwünschte 3,3-Diethyl-2-methylindoleninium-picrat. Aus dem Picrat wird die nunmehr isomerenreine Base durch Schütteln mit verd. Natronlauge zurückgewonnen und mit der doppeltmolaren Menge Iodethan bei 100 °C 12 h gerührt. Das Alkylierungsprodukt wird in wenig Ethanol aufgenommen, durch langsame Zugabe von Diethylether ausgefällt (kristallisiert schwer), abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und durch Schütteln mit verd. Natronlauge in die freie Base umgewandelt. Diese wird dann zusammen mit der schon isolierten Menge 16 über Kaliumcarbonat getrocknet und bei 15 Torr über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert. Nach wenigen Tropfen

---

x) Vorwiegend 2-Methyl- und 3-Ethyl-2-methylindol.

Vorlauf geht das Produkt bei 128-130 °C über (Lit. [78]) 138-140 °C/ 18 Torr). Man erhält 43.1 g (40 %) einer gelben, öligen Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell rot färbt.

Die einzelnen Trennungsschritte müssen sehr sorgfältig durchgeführt und ^{1}H-NMR-spektroskopisch überwacht werden. Da die Autoklavenreaktion unterschiedliche Produktmengen und -zusammensetzungen liefern kann, müssen die Ausbeuten der jeweiligen Verbindungen auf jeder Stufe bestimmt werden. Danach richten sich dann die Mengen der anzuwendenden Lösungsmittel und Reagenzien.

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ = 0.52 (t ABX$_3$-System, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 6 H; 18,19-H), 1.15 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 3 H; 17-H), 1.51 (ABX$_3$-System, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 2 H; 15,16-H^a), 1.74 (ABX$_3$-System, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 2 H; 15,16-H^b), 3.56 (q, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 2 H; 14-H), 3.70 (d, $^2J_{HH}$ = 1.3 Hz; 1 H; 10-H^z), 3.99 (d, $^2J_{HH}$ = 1.3 Hz; 1 H; 10-H^e) und 6.44 - 7.20 ppm (m; 4 H; Aromaten-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ = 8.7 (qt, $^1J_{CH}$ = 125.2 Hz und $^2J_{CH}$ = 3.7 Hz; C-18,19), 10.6 (qt, $^1J_{CH}$ = 126.8 Hz und $^2J_{CH}$ = 2.7 Hz; C-17), 35.3 (tm, $^1J_{CH}$ = 126.7 Hz; C-15,16), 36.3 (tq, $^1J_{CH}$ = 135.5 Hz und $^2J_{CH}$ = 4.7 Hz; C-14), 53.6 (m; C-1), 73.2 (t, $^1J_{CH}$ = 158.0 Hz; C-10), 104.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.8 Hz; C-4), 118.0 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.9 Hz; C-6), 122.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 156.2 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.4 Hz; C-7), 127.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 158.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-5), 133.3 (m; C-8), 147.3 (m; C-9) und 156.3 ppm (m; C-2).

5.2 1,3,3-Triethyl-2-methylindoleninium-tetrafluoroborat 41

1.08 g (5.0 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin werden zusammen mit 0.75 ml 50proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure und 2 ml Wasser kurz zum Sieden erhitzt. Das nach dem Abkühlen abgeschiedene Öl wird mit Wasser säurefrei

gewaschen, durch Digestion mit Ether von unpolaren Verunreinigungen befreit und nach Aufnahme in wenig 2-Propanol durch Kühlen im Eisbad und Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht (kristallisiert sehr schlecht). Der Feststoff (0.4 g) wird abgesaugt, mit 2-Propanol gewaschen und aus ca. 5 ml des gleichen Lösungsmittels in der Siedehitze umkristallisiert. Man erhält 0.36 g (24 %) eines weißen, feinkristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 91-93 °C.

$C_{15}H_{22}N]BF_4$ (303.15) Ber. C 59.43 H 7.31 N 4.62
Gef. C 59.60 H 7.11 N 4.73

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ = 0.47 (t $\underline{A}BX_3$-System, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz; 6 H; 18,19-H), 1.56 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz; 3 H; 17-H), 2.20 ($\underline{A}BX_3$-System, $^2J_{HH}$ ca. 14 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz; 2 H; 15,16-H^a), 2.21 ($A\underline{B}X_3$-System, $^2J_{HH}$ ca. 14 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz; 2 H; 15,16-H^b), 2.86 (s; 3 H; 10-H), 4.67 (q, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz; 2 H; 14-H) und 7.51 - 7.76 ppm (m; 4 H; Aromaten-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ = 8.1 (qt, $^1J_{CH}$ = 126.6 Hz und $^2J_{CH}$ = 3.7 Hz; C-18,19), 13.5 (qt, $^1J_{CH}$ = 129.8 Hz und $^2J_{CH}$ = 3.6 Hz; C-17), 13.8 (q, $^1J_{CH}$ = 132.0 Hz; C-10), 30.1 (tm, $^1J_{CH}$ = 131.4 Hz; C-15,16), 43.8 (tq, $^1J_{CH}$ = 145.7 Hz und $^2J_{CH}$ = 4.5 Hz; C-14), 64.9 (m; C-1), 115.1 (dd, $^1J_{CH}$ = 167.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 5.3 Hz; C-4), 123.8 (dm, $^1J_{CH}$; C-7), 129.8 (dd, $^1J_{CH}$ = 166.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.2 Hz; C-5 oder C-6), 130.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 163.5 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.7 Hz; C-5 oder C-6), 138.3 (m; C-8), 142.1 (m; C-9) und 195.8 ppm (m; C-2).

5.3 Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)phosphan 39 (N_2)

6.78 g (25.0 mmol) Phosphor(III)-bromid in 60 ml Chloroform werden bei 0 °C unter Rühren zu einer Lösung aus 10.77 g (50.0 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin und 5.06 g

(50.0 mmol) Triethylamin in 60 ml Chloroform getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur gibt man zu der tiefblauen Lösung allmählich 70 ml Diethylether und rührt eine weitere Stunde. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Diethylether gewaschen, das Filtrat im Vakuum (10^{-2} Torr) zur Trockne eingedampft und das so erhaltene Rohprodukt (18 g) zweimal mit je 50 ml und 35 ml n-Pentan heißextrahiert. Nach Absaugen des aus dem Extrakt ausgefallenen Niederschlages und Trocknen des Produktes im Vakuum (10^{-2} Torr) erhält man 10.3 g (76 %) eines gelben, feinkristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 162-164 °C.

$C_{30}H_{40}BrN_2P$ (539.55) Ber. C 66.78 H 7.47 N 5.19
Gef. C 66.94 H 7.31 N 5.26

^{1}H-NMR (XL-100,FT; $CDCl_3$): δ(E,E-Isomer) = 0.50 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 12 H; 18,19-H), 1.26 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 6 H; 17-H), 1.91 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 15,16-H^a), 2.61 (ddq breit, $^5J_{HP}$ = 4.3 Hz, $^2J_{HH}$ = 13.8 Hz$^{x)}$ und $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz$^{x)}$; 4 H; 15,16-H^b), 3.78 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 4 H; 14-H), 5.64 (d, $^2J_{HP}$ = 5.5 Hz; 2 H; 10-H) und 6.62 - 7.29 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

^{1}H-NMR (XL-100,FT; CCl_4; Lock: ^{19}F, extern): δ(E,E-Isomer) = 0.51 (unstrukturiert, Halbwertsbreite = 20 Hz; 12 H; 18,19-H), 1.28 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 6 H; 17-H), 1.85 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 4 H; 15,16-H^a), 2.60 (dq breit, $^2J_{HH}$ ca. 13 Hz$^{x)}$ und $^3J_{HH}$ ca. 7 Hz$^{x)}$; 4 H; 15,16-H^b), 3.76 (q, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 14-H), 5.35 (d, $^2J_{HP}$ = 5.0 Hz; 2 H; 10-H) und 6.49 - 7.17 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

δ(Z-Teil des E,Z- bzw. Z,Z-Isomeren) = 4.91 ppm (d, $^2J_{HP}$ = 7.2 Hz; 1 H; 10-H).

Intensitätsverhältnis E : Z = 7.1 : 1.0

---

x) Aus ^{31}P-entkoppeltem Spektrum entnommen.

^{1}H-NMR (XL-100,FT; C_6D_6): δ(E,E-Isomer) = 0.37 - 1.04 [x] (m; 12 H; 18,19-H), 0.92 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 6 H; 17-H), 1.89 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz und $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz; 4 H; 15,16-H^a), 2.91 (unstrukturiert, Halbwertsbreite = 44 Hz; 4 H; 15,16-H^b), 3.28 (q, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 14-H), 5.66 (d, $^2J_{HP}$ = 5.3 Hz; 2 H; 10-H) und 6.23 - 7.19 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

δ(Z-Teil des E,Z- bzw. Z,Z-Isomeren) = 1.29 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 3 H; 17-H) und 5.29 ppm (d, $^2J_{HP}$ = 7.3 Hz; 1 H; 10-H).

Intensitätsverhältnis E : Z = 7.8 : 1.0

^{13}C-NMR (CFT-20): δ(E,E-Isomer) = 8.6 (qt, $^1J_{CH}$ = 125.5 Hz und $^2J_{CH}$ = 3.0 Hz; C-18,19), 11.4 (q, $^1J_{CH}$ = 127.7 Hz; C-17), 34.3 (dtq, $^4J_{CP}$ = 16.1 Hz, $^1J_{CH}$ =128.4 Hz und $^2J_{CH}$ = 3.7 Hz; C-15,16), 36.8 (tq, $^1J_{CH}$ = 137.0 Hz und $^2J_{CH}$ = 3.3 Hz; C-14), 57.6 (m; C-1), 95.8 (ddd, $^1J_{CP}$ = 28.1 Hz, $^1J_{CH}$ = 153.3 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.4 Hz; C-10), 106.1 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.2 Hz; C-4), 120.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.4 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.8 Hz; C-6), 121.8 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.3 Hz; C-7), 127.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.3 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.8 Hz; C-5), 135.0 (m; C-8), 145.7 (m; C-9) und 162.2 ppm (dm, $^2J_{CP}$ = 38.1 Hz; C-2).

^{31}P-NMR (XL-100; $CDCl_3$; ^{1}H-entkoppelt; Lock: ^{19}F, extern): δ(E,E-Isomer) = 109.6 ppm (s).

^{31}P-NMR (XL-100; CCl_4; ^{1}H-entkoppelt; Lock: ^{19}F, extern): δ(E,E-Isomer) = 77.4 ppm (s).

δ(E,Z- bzw. Z,Z-Isomer) = 84.5 ppm (s).

Intensitätsverhältnis E,E : E,Z bzw. Z,Z = 4.8 : 1.0

---

[x] Wird bei 68 °C schärfer.

^{31}P-NMR (XL-100; C_6D_6; ^{1}H-entkoppelt; Lock: ^{19}F, extern):
δ(E,E-Isomer) = 81.2 ppm (s).

δ(E,Z- bzw. Z,Z-Isomer) = 88.4 ppm (s).

Intensitätsverhältnis E,E : E,Z bzw. Z,Z = 5.2 : 1.0

5.4 Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)arsan 40 (N_2)

3.15 g (10.0 mmol) Arsen(III)-bromid in 25 ml Chloroform werden bei Raumtemperatur, unter Rühren, langsam zu einem Gemisch aus 4.31 g (20.0 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin und 2.02 g (20.0 mmol) Triethylamin in 25 ml Chloroform getropft. Nach 1 h Rühren wird die Reaktionslösung mit 30 ml Diethylether versetzt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit 10 ml Diethylether gewaschen und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Der Feststoff (7.7 g) wird mit 30 ml n-Pentan heißextrahiert. Nach Absaugen des aus dem Extrakt ausgefallenen Niederschlages und Trocknen des Produktes im Vakuum (eine Stunde bei 10^{-4} Torr) erhält man 4.75 g (81 %) eines gelben, feinkristallinen Pulvers vom Schmelzpunkt 151-153 °C (Zers.).

$C_{30}H_{40}AsBrN_2$ (583.50) Ber. C 61.75 H 6.91 N 4.80
Gef. C 61.65 H 6.95 N 4.67

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ(E,E-Isomer) = 0.52 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 12 H; 18,19-H), 1.24 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 6 H; 17-H), 1.92 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.7 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 15,16-H^a), 2.39 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.7 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 4 H; 15,16-H^b), 3.74 (q, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 14-H), 5.84 (s; 2 H; 10-H) und 6.57 - 7.27 ppm (m; 8 H; Aromaten-H).

δ(Z-Teil des Z,Z- bzw. E,Z-Isomeren) = 1.38 (t,

$^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 3 H; 17-H), 4.23 (q, $^3J_{HH}$ ca. 7 Hz, sehr breit; 2 H; 14-H) und 5.35 ppm (s; 1 H; 10-H).

Intensitätsverhältnis E : Z ca. 9 : 1

^{13}C-NMR (CFT-20): δ(E,E-Isomer) = 8.6 (qm, $^1J_{CH}$ = 125.6 Hz; C-18,19), 11.1 (qm, $^1J_{CH}$ = 127.5 Hz; C-17), 34.9 (tm, $^1J_{CH}$ = 126.8 Hz; C-15,16), 36.6 (tq, $^1J_{CH}$ = 136.7 Hz und $^2J_{CH}$ = 3.8 Hz; C-14), 57.3 (m; C-1), 97.5 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.0 Hz; C-10), 105.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.5 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-4), 120.1 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.3 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.9 Hz; C-6), 121.8 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.2 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.5 Hz; C-7), 127.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.2 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.9 Hz; C-5), 134.4 (m; C-8), 145.9 (m; C-9) und 160.8 ppm (m; C-2).

UV/VIS ($CHCl_3$;qualitativ): schwache Schulter bei ca. 660 nm.

6 Darstellung der Trimethincyanine mit 1,3,3-Triethylindolin-Endgruppen

6.1 Bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborat 14a

Die Darstellung erfogt analog zu einer Vorschrift von GHIGI [137].

12.92 g (60.0 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin, 4.45 g (30.0 mmol) Orthoameisensäuretriethylester und 5.27 g (30.0 mmol) 50proz. wäßrige Tetrafluoroborsäure werden in 150 ml Essigsäureanhydrid 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, die Mutterlauge am Rotationsverdampfer weitgehend eingeengt, mit 100 ml Wasser versetzt, der neu entstandene Niederschlag ebenfalls abgesaugt und zusammen mit der vorher gewonnenen Menge an Farbstoff mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Methanol erhält man 4.52 g (28 %) dunkelrote, metallisch glänzende

Kristalle vom Schmelzpunkt 273-277 °C.

$C_{31}H_{41}N_2]BF_4$ (528.49) Ber. C 70.45 H 7.82 N 5.30
Gef. C 70.51 H 7.76 N 5.34

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ = 0.50 (t ABX$_3$-System, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 12 H; 18,19-H), 1.46 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 6 H; 17-H), 2.13 (ABX$_3$-System, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 4 H; 15,16-H^a), 2.26 (ABX$_3$-System, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 4 H; 15,16-H^b), 4.23 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 4 H; 14-H), 6.80 (d, $^3J_{HH}$ = 13.4 Hz; 2 H; 10-H), 7.10 - 7.50 (m; 8 H; Aromaten-H) und 8.35 ppm (t, $^3J_{HH}$ = 13.5 Hz; 1 H; 11-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ = 8.3 (qm, $^1J_{CH}$ = 126.4 Hz; C-18,19), 12.6 (qm, $^1J_{CH}$ = 128.6 Hz; C-17), 35.1 (tm, $^1J_{CH}$ = 128.8 Hz; C-15,16), 39.6 (tq, $^1J_{CH}$ = 140.2 Hz und $^2J_{CH}$ = 4.4 Hz; C-14), 59.9 (m; C-1), 104.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.0 Hz; C-10), 110.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 162.4 Hz und $^3J_{CH}$ = 5.7 Hz; C-4), 122.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.8 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.4 Hz; C-7), 125.4 (dd, $^1J_{CH}$ = 162.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.8 Hz; C-6), 129.0 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 5.8 Hz; C-5), 136.9 (m; C-8), 143.5 (m; C-9), 148.8 (d, $^1J_{CH}$ = 146.7 Hz; C-11) und 170.8 ppm (m; C-2).

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 557 (154000), 520 (81000), 492 (s) (25000) und 286 nm (10000 l/mol·cm).

6.2 β-Aza-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborat 14b

Ein Gemisch aus 2.90 g (13.5 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin, 1.75 ml 50proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure (14.0 mmol) und 15 ml Eisessig werden bei 10-12 °C, unter Rühren, langsam mit einer Lösung aus 0.93 g (13.5 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser versetzt. Man rührt 30 min bei 10 °C, dann 1 h bei

Raumtemperatur und bringt bei 1-3 °C binnen 1.5 h eine feingemörserte Mischung aus 1.31 g (20.0 mmol) Zink-Staub und 4 g Seesand ein. Man läßt unter Rühren auf Raumtemperatur kommen, saugt den Niederschlag ab, versetzt das Filtrat mit 65 ml Wasser und leitet 1 h lang einen mäßigen Sauerstoffstrom durch die violette Lösung. Die an der Glaswand sich bildende ölige Abscheidung wird nach Abgießen der wäßrigen Phase in 50 ml Dimethylsulfoxid aufgenommen und mit Petrolether (40-60 °C) so lange extrahiert, bis der zunächst gelbe Petroletherextrakt farblos geworden ist (ca. 5 h). Die zurückbleibende Farbstofflösung wird von der Petroletherphase abgetrennt, bis zur beginnenden Kristallisation mit Wasser versetzt, 1 h stehengelassen und allmählich mit weiteren 400 ml Wasser verdünnt. Man saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit Diethylether, löst das Kristallpulver (0.31 g) in wenig Methanol auf und läßt das Lösungsmittel an der Luft weitgehend verdunsten. Die Mutterlauge wird mit einer ausgezogenen Pasteur-Pipette abgesaugt und die Kristalle werden bei -78 °C mehrmals mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 0.28 g (7.8 %) große, metallisch blauglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 236-240 °C.

$C_{30}H_{40}N_3]BF_4$ (529.48) Ber. C 68.05 H 7.61 N 7.94
Gef. C 67.85 H 7.85 N 8.06

^{1}H-NMR (XL-100,FS): δ = 0.47 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 12 H; 18,19-H), 1.52 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 6 H; 17-H), 2.14 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.4 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 15,16-H^a), 2.62 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.4 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 4 H; 15,16-H^b), 4.37 (q, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 14-H), 7.20 - 7.55 (m; 8 H; Aromaten-H) und 8.18 ppm (s; 2 H; 10-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ = 8.5 (qm, $^1J_{CH}$ = 126.0 Hz; C-18,19), 13.4 (qm, $^1J_{CH}$ = 129.5 Hz; C-17), 33.0 (tm, $^1J_{CH}$ = 130.4 Hz; C-15,16), 40.3 (tm, $^1J_{CH}$ = 140.6 Hz; C-14), 60.9 (m; C-1), 111.1 (dd, $^1J_{CH}$ = 164.1 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.4 Hz; C-4), 122.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.4 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.5 Hz; C-7), 126.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 162.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.4 Hz;

C-6), 128.7 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 166.5 Hz und $^{3}J_{CH}$; C-5), 128.9 (d, $^{1}J_{CH}$ = 165.9 Hz; C-10), 138.1 (m; C-8), 143.5 (m; C-9) und 170.1 ppm (m; C-2).

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 605 (139000), 564 (74000), 530 (s) (25000) und 292 nm (11000 l/mol·cm).

6.3 β-Phospha-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium--tetrafluoroborat 14c (N_2)

4.91 g (9.1 mmol) Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)-phosphan und 1.62 g (10.9 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat werden in 30 ml Dichlormethan in der vorstehend beschriebenen Spezialapparatur (siehe Abschnitt Arbeitstechnik) 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 80 ml n-Pentan vorsichtig überschichtet. Nach 2 Tagen werden die ausgefallenen Kristalle durch Filtration von der Mutterlauge befreit und im Vakuum (10^{-2} Torr) getrocknet. Man erhält 4.45 g (89 %) metallisch grünglänzende, große Kristalle, die durch Zerkleinern und sechsstündiges Erwärmen im Vakuum (10^{-4} Torr) auf 80 °C ihr Kristall-Dichlormethan verlieren. Das so gewonnene grüne Kristallpulver schmilzt ab 225 °C unter Gasentwicklung.

$C_{30}H_{40}N_2P]BF_4$ (546.45) Ber. C 65.94 H 7.38 N 5.13
Gef. C 65.87 H 7.49 N 5.26

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ = 0.43 (t ABM$_3$X-System, $^{3}J_{HH}$ = 7.3 Hz; 12 H; 18,19-H), 1.48 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz; 6 H; 17-H), 2.28 (ABM$_3$X-System, $^{2}J_{HH}$ = 14.1 Hz und $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 15,16-H^{a}), 2.45 (ABM$_3$X-System, $^{5}J_{HP}$ = 3.6 Hz, $^{2}J_{HH}$ = 14.1 Hz und $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 15,16-H^{b}), 4.32 (q, $^{3}J_{HH}$ = 7.2 Hz; 4 H; 14-H), 7.14 - 7.62 (m; 8 H; Aromaten-H) und 8.18 ppm (d, $^{2}J_{HP}$ = 14.9 Hz).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ = 8.1 (qt, $^{1}J_{CH}$ = 126.3 Hz und $^{2}J_{CH}$ = 3.5 Hz; C-18,19), 12.7 (qt, $^{1}J_{CH}$ = 128.6 Hz und $^{2}J_{CH}$ = 2.9 Hz;

C-17), 36.9 (dtm, $^4J_{CP}$ = 13.3 Hz und $^1J_{CH}$ = 127.8 Hz; C-15,16), 40.0 (tq, $^1J_{CH}$ = 141.2 Hz und $^2J_{CH}$ = 4.2 Hz; C-14), 61.0 (m; C-1), 110.9 (dd, $^1J_{CH}$ = 163.4 Hz und $^3J_{CH}$ = 4.9 Hz; C-4), 122.4 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.5 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.5 Hz; C-7), 122.9 (ddd, $^1J_{CP}$ = 39.4 Hz, $^1J_{CH}$ = 157.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.7 Hz; C-10), 125.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 162.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.5 Hz; C-6), 128.9 (dm, $^1J_{CH}$ = 162.5 Hz; C-5), 138.3 (m; C-8), 143.7 (m; C-9) und 177.1 ppm (dm, $^2J_{CP}$ = 30.4 Hz; C-2).

^{31}P-NMR (^{1}H-entkoppelt; Lock: ^{19}F, extern): δ = 352.0 ppm (s).

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 590 (61000), 332 (9000) und 302 nm (9000 l/mol·cm).

6.4 β-Arsa-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborat **14d** (N_2)

3.78 g (6.5 mmol) Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)-arsan werden zusammen mit 1.44 g (9.7 mmol) Trimethyloxonium--tetrafluoroborat in 25 ml Dichlormethan 3 h bei 35-40 °C gerührt (siehe Abschnitt Arbeitstechnik). Die tiefblaue Lösung wird abgesaugt, um überschüssiges Oxoniumsalz zu entfernen, und vorsichtig mit 50 ml n-Pentan überschichtet. Nach zwei Tagen trennt man Kristalle und Mutterlauge durch Filtration, wäscht zweimal mit Lösungsmittel, das durch Destillation aus der Mutterlauge gewonnen wurde und trocknet das Produkt im Vakuum (10^{-2} Torr). Man erhält 2.83 g (69 %) große, metallisch grünglänzende Kristalle, die durch zweistündiges Erwärmen im Vakuum (10^{-4} Torr) auf 70 °C ihr Kristall-Dichlormethan verlieren. Die so gewonnenen bläulichen Kristalle schmelzen ab 194 °C unter Zersetzung.

$C_{30}H_{40}AsN_2]BF_4$ (590.39)	Ber.	C 61.03	H 6.83	N 4.74	As 12.69
	Gef.	C 61.16	H 6.75	N 4.79	As 12.48

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ = 0.44 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 12 H; 18,19-H), 1.48 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 6 H; 17-H), 2.30 (q, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 8 H; 15,16-H), 4.29 (q, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 4 H; 14-H), 7.14 - 7.53 (m; 8 H; Aromaten-H) und 9.32 ppm (s; 2 H; 10-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ = 8.1 (qt, $^1J_{CH}$ = 126.3 Hz und $^2J_{CH}$ = 3.4 Hz; C-18,19), 12.6 (qt, $^1J_{CH}$ = 129.0 Hz und $^2J_{CH}$ = 2.9 Hz; C-17), 37.7 (tm, $^1J_{CH}$ = 129.0 Hz; C-15,16), 39.9 (tq, $^1J_{CH}$ = 141.3 Hz und $^2J_{CH}$ = 4.3 Hz; C-14), 60.8 (m; C-1), 110.9 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.4 Hz und $^3J_{CH}$ ca. 6 Hz; C-4), 122.4 (dd, $^1J_{CH}$ = 160.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.8 Hz; C-7), 125.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 162.8 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.8 Hz; C-6), 129.0 (dd, $^1J_{CH}$ = 162.4 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.2 Hz; C-5), 137.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 162.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.4 Hz; C-10), 138.4 (m; C-8), 144.0 (m; C-9) und 175.0 ppm (m; C-2).

UV/VIS ($CHCl_3$): λ_{max} (ε) = 664 (59000) und 278 nm (18000 l/mol·cm).

7 Versuche zur Darstellung eines β-Stiba-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yl)trimethiniumfarbstoffes

7.1 1,3,3-Triethyl-2-(brommethylen)indolin 45

Zu 21.5 g (100 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin und 10.1 g (100 mmol) Triethylamin in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff tropft man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 16.0 g (100 mmol) Brom in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff. Nach 2 h Rühren wird die Suspension abgesaugt und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit (zuletzt 5 min bei 50 °C). Absaugen ergibt als Filtrat 26.9 g (91 %) eines dunklen Öls, das bei -20 °C aufbewahrt wird.

$C_{15}H_{20}BrN$ (294.24) Ber. C 61.23 H 6.85 N 4.76
Gef. C 61.22 H 6.98 N 4.60

^{1}H-NMR (XL-100,FT): δ(E-Isomer) = 0.58 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 6 H; 18,19-H), 1.13 (t, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz; 3 H; 17-H), 1.63 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 2 H; 15,16-H^a), 2.58 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.4 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz; 2 H; 15,16-H^b), 3.47 (q, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 2 H; 14-H), 5.10 (s; 1 H; 10-H) und 6.39 - 7.19 ppm (m; 4 H; Aromaten-H).

δ(Z-Isomer) = 0.53 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz; 6 H; 18,19-H), 1.25 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 3 H; 17-H), 4.09 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 2 H; 14-H) und 4.59 ppm (s; 1 H; 10-H).

^{13}C-NMR (CFT-20): δ(E-Isomer) = 8.8 (qt, $^1J_{CH}$ = 124.9 Hz und $^2J_{CH}$; C-18,19), 10.6 (qt, $^1J_{CH}$ = 127.0 Hz und $^2J_{CH}$; C-17), 30.4 (t, $^1J_{CH}$ = 126.6 Hz; C-15,16), 36.8 (tq, $^1J_{CH}$ = 135.7 Hz und $^2J_{CH}$ = 4.0 Hz; C-14), 57.0 (m; C-1), 70.9 (d, $^1J_{CH}$ ca. 190 Hz; C-10), 104.2 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.0 Hz; C-4), 118.9 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.1 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.0 Hz; C-6), 121.7 (dd, $^1J_{CH}$ = 157.0 Hz und $^3J_{CH}$ = 8.4 Hz; C-7), 127.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.2 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.3 Hz; C-5), 133.3 (m; C-8), 146.6 (m; C-9) und 149.4 ppm (m; C-2).

δ(Z-Isomer) = 8.6 (qm, $^1J_{CH}$ = 124.6 Hz; C-18,19), 13.4 (qt, $^1J_{CH}$ = 127.0 Hz und $^2J_{CH}$; C-17), 36.0 (t, $^1J_{CH}$; C-15,16), 38.3 (t, $^1J_{CH}$; C-14), 57.2 (C-1), 66.3 (d, $^1J_{CH}$ = 195.4 Hz; C-10), 105.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.5 Hz und $^3J_{CH}$ = 6.7 Hz; C-4), 119.4 (C-6), 122.0 (C-7). 133.1 (C-8), 148.1 (C-9) und 149.8 ppm (C-2).

7.2 Metallorganische Derivate der 1,3,3-Trimethyl- und 1,3,3-Triethyl-2-methylenindoline

7.2.1 1,3,3-Trimethylindolin-2-yliden-methylmagnesiumbromid 46 (N_2)

1.00 g (41.0 mmol) Magnesium in 15 ml Tetrahydrofuran versetzt man mit einigen Iodkristallen, fügt von insgesamt 7.10 g (28.0 mmol) 1,3,3-Trimethyl-2-(brommethylen)indolin zunächst 0.5 g hinzu und erwärmt unter Rühren auf ca. 50 °C. Das Anspringen der Grignardreaktion macht sich durch eine Aufhellung des Reaktionsgemisches bemerkbar. Anschließend wird die Restmenge des Indolins in 15 ml Tetrahydrofuran unter gelinder Kühlung bei 35-45 °C zugetropft. Nach 1 h Rühren bei 60°C erhält man eine klare braune Lösung der Grignardverbindung mit einer Restmenge an unumgesetztem Magnesium. Bei der Hydrolyse einer Probe des Produktes erhält man neben Spuren von Verunreinigungen zu 100 % 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (^{1}H-NMR). Die Reaktion mit Iodmethan und anschließende Hydrolyse ergeben in ca. 60 % Ausbeute 1,3,3-Trimethyl-2-ethylidenindolin als Alkylierungsprodukt und ca. 40 % 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin als Hydrolyseprodukt (^{1}H-NMR).

7.2.2 1,3,3-Triethylindolin-2-yliden-methylmagnesiumbromid 47 (N_2)

Die Grignardverbindung wird aus 1,3,3-Triethyl-2-(brommethylen)-indolin und Magnesium in Tetrahydrofuran dargestellt; in analoger Weise wie bei 7.2.1 beschrieben. Die Reaktion springt schlechter an und verläuft unter geringerer Wärmeentwicklung.

7.2.3 1,3,3-Triethylindolin-2-yliden-methyllithium 49 (N_2)

11.77 g (40.0 mmol) 1,3,3-Triethyl-2-(brommethylen)indolin in 60 ml Trappmischung (Tetrahydrofuran/Diethylether/Pentan, 4:1:1) werden bei -135 °C bis -110 °C [x] allmählich unter Rühren mit 40 ml (80.0 mmol) einer 2M Lösung von t-Butyllithium in n-Pentan versetzt und 1 h bei -110 °C bis -100 °C nachgerührt. Man erhält eine klare gelbe Lösung der Organolithiumverbindung. Eine hydrolysierte Probe enthält ausschließlich 1,3,3-Triethyl-2-methylenindolin (^{1}H-NMR).

7.3 Tris(1,3,3-triethylindolin-2-ylidenmethyl)stiban 50 (N_2)

36.4 mmol 1,3,3-Triethylindolin-2-yliden-methyllithium, in Form der bei 7.2.3 dargestellten Lösung werden bei ca. -100 °C unter Rühren mit einer Lösung aus 6.58 g (18.2 mmol) Antimon(III)-bromid [xx] in 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf -78 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 12 h gerührt. Man fügt 50 ml Petrolether (40-60 °C) zu, rührt die entstehende Emulsion gut durch, läßt absitzen und zieht die obere klare Phase mit einer Spritze ab. Diese Operation wird zweimal wiederholt. Von der so gewonnenen Lösung wird im Vakuum (10^{-4} Torr) bei Raumtemperatur das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 5 ml Diethylether versetzt und 12 h bei -20 °C zum Auskristallisieren stehengelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit 10 ml n-Pentan heißextrahiert. Die entstandene Extraktsuspension engt man auf 5 ml ein, saugt ab und erhält

---

x) Kältemischung aus Petrolether (40-60 °C)/Aceton/2-Propanol im Verhältnis 4:1:1 .

xx) Die Molverhältnisse entsprechen der ursprünglich konzipierten Darstellung von Brom-bis(1,3,3-triethylindolin-2-yliden-methyl)stiban.

nach dem Trocknen des Produktes im Vakuum (10^{-2} Torr) 1.10 g (9 %) eines weißen, feinkristallinen Pulvers, das bei 155-158 °C schmilzt und sich erst ab 320 °C unter Trübung und ab 370 °C unter Antimonausscheidung zersetzt.

$C_{45}H_{60}N_3Sb$ (764.75) Ber. C 70.68 H 7.91 N 5.49 Sb 15.92
Gef. C 70.54 H 7.80 N 5.58 Sb 16.09

^{1}H-NMR (XL-100,FS): δ(E-Teil des E,E,E- bzw. E,E,Z-Isomeren) = 0.51 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 6 H; 18,19-H), 1.12 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 3 H; 17-H), 1.79 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.8 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 2 H; 15,16-H^a), 2.24 (dq, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz und $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz; 2 H; 15,16-H^b), 3.63 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 2 H; 14-H), 5.17 (s; 1 H; 10-H), und 6.43 - 7.20 ppm (m; 4 H; Aromaten-H).

δ(E'-Teil des E,E,E-, E,E,Z- bzw. E,Z,Z-Isomeren) = 5.14 ppm (s; 1 H; 10-H).

δ(Z-Teil des Z,Z,Z-, E,Z,Z- bzw. E,E,Z-Isomeren) = 0.49 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 6 H; 18,19-H), 1.25 (t $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 3 H; 17-H), 3.92 (q, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz; 2 H; 14-H) und 4.64 ppm (s; 1 H; 10-H).

Intensitätsverhältnis E : E' : Z ca. 4 : 1 : 2

^{13}C-NMR (FX-100): δ(E-Teil des E,E,E- bzw. E,E,Z-Isomeren) = 8.6 (qm, $^1J_{CH}$ = 125.1 Hz; C-18,19), 10.6 (qm, $^1J_{CH}$ = 127.0 Hz; C-17), 34.9 (tm, $^1J_{CH}$ = 126.3 Hz; C-15,16), 36.0 (tq, $^1J_{CH}$ ca. 133 Hz und $^2J_{CH}$; C-14), 55.6 (m; C-1), 87.0 (dt, $^1J_{CH}$ = 147.7 Hz und $^3J_{CH}$; C-10), 104.1 (dd, $^1J_{CH}$ = 159.9 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-4), 118.1 (dd, $^1J_{CH}$ = 161.1 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-6), 121.6 (dd, $^1J_{CH}$ = 155.6 Hz und $^3J_{CH}$ = 9.1 Hz; C-7), 127.3 (dd, $^1J_{CH}$ = 158.7 Hz und $^3J_{CH}$ = 7.3 Hz; C-5), 133.6 (m; C-8), 146.9 (m; C-9) und 156.2 ppm (m; C-2).

δ(E'-Teil des E,E,E-, E,E,Z- bzw. E,Z,Z-Isomeren) = 86.5 (d, $^{1}J_{CH}$ = 147.7 Hz; C-10) und 156.0 ppm (m; C-2).

δ(Z-Teil des Z,Z,Z-, E,Z,Z- bzw. E,E,Z-Isomeren) = 8.8 (qm, $^{1}J_{CH}$ = 125.1 Hz; C-18,19), 12.2 (qm, $^{1}J_{CH}$ = 127.0 Hz; C-17), 35.9 (tm, $^{1}J_{CH}$ ca. 127 Hz; C-15,16), 37.8 (tq, $^{1}J_{CH}$ und $^{2}J_{CH}$; C-14), 55.8 (C-1), 84.2 (d, $^{1}J_{CH}$ ca. 148 Hz; C-10), 104.6 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 159.3 Hz und $^{3}J_{CH}$ = 7.9 Hz; C-4), 118.2 (C-6), 122.0 (dd, $^{1}J_{CH}$ = 156.3 Hz und $^{3}J_{CH}$; C-7), 133.5 (C-8), 147.8 (m; C-9) und 157.4 ppm (m; C-2).

C Literaturverzeichnis

1) F. M. Hamer, The Cyanine Dyes and Related Compounds in A. Weissberger (Hrsg.): The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 18, Interscience Publishers, New York 1964.

2) S. Hünig und H. Quast, Neuere farbige Systeme, in Optische Anregung organischer Systeme, 2. Intern. Farbensymposium, Schloß Elmau 1964, S. 184, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

3) G. E. Ficken, Cyanine Dyes, in K. Venkataraman (Hrsg.): The Chemistry of Synthetic Dyes, Bd. 4, S. 211, Academic Press, New York, London 1971.

4) L. Berlin und O. Riester, Methoden zur Herstellung von Cyaninen (Polymethinen), in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. V/1d, S. 227, Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

5) D. M. Sturmer, Syntheses and Properties of Cyanine and Related Dyes, in A. Weissberger und E. C. Taylor (Hrsg.): Special Topics in Heterocyclic Chemistry, S. 441, Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1977.

6) S. Dähne, Z. Chem. 5, 441 (1965).

7) S. Dähne und D. Leupold, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 618 (1966).

8) A. Zedler und S. Kulpe, Z. Chem. 10, 267 (1970).

9) S. Dähne und S. Kulpe, Structural Principles of Unsaturated Organic Compounds, in Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften der DDR, Bd. 8, Akademie-Verlag, Berlin 1977.

10) S. Dähne und S. Kulpe, J. prakt. Chem. 320, 395 (1978).

11) S. Dähne, Science 199, 1163 (1978).

12) S. Kulpe und B. Schulz, Z. Chem. 18, 146 (1978).

13) W. König, J. prakt. Chem. 112, 1 (1926).

14) K. Dimroth und P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433 (1964).

15) S. Dähne, Z. Chem. 10, 168 (1970).

16) P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975).

17) G. Märkl und F. Lieb, Tetrahedron Lett. 1967, 3489.

18) S. Fleming, M. K. Lupton und K. Jekot, Inorg. Chem. 11, 2534 (1972).

19) M. G. Thomas, R. W. Kopp, C. W. Schultz und R. W. Parry, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2646 (1974).

20) E. Niecke und R. Kröher, Angew. Chem. 88, 758 (1976).

21) M. G. Thomas, C. W. Schultz und R. W. Parry, Inorg. Chem. 16, 994 (1977).

22) A. H. Cowley, M. C. Cushner und J. S. Szobota, J. Amer. Chem. Soc. 100, 7784 (1978).

23) E. N. Tsvetkov und M. I. Kabachnik, Usp. Khim. 40, 177 (1971); Russ. Chem. Rev. 40, 97 (1971).

24) K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).

25) J. Y. Corey, Adv. Organomet. Chem. 13, 139 (1975).

26) M. J. Gallagher, The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth, in International Review Science: Organic Chemistry, Series two, Bd. 4, S. 301 (1975).

27) G. Märkl, Phosphorus and Sulfur and the Related Elements 3, 77 (1977).

28) N. I. Shvetsov-Shilovskii, R. G. Bobkova, N. P. Ignatova und N. N. Mel'nikov, Usp. Khim. 46, 967 (1977); Russ. Chem. Rev. 46, 514 (1977).

29) G. Becker und O. Mundt, Z. anorg. allgem. Chem. 443, 53 (1978).

30) A. J. Ashe III, Acc. Chem. Res. 11, 153 (1978).

31) T. E. Gier, J.Amer. Chem Soc. 83, 1769 (1961).

32) G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966).

33) A. J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).

34) N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov und N. I. Shvetsov-Shilovskii, Khim. Geterots. Soed. 3, 753 (1967); Chem. Heterocycl. Comp. 3, 601 (1967); Chem. Abstr. 68, 78367y (1968).

35) A. J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6690 (1971).

36) A. J. Ashe III und M. D. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7596 (1972).

37) A. J. Ashe III, Tetrahedron Lett. 1976, 415.

38) E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973).

39) G. Becker, Z. anorg. allg. Chem. 423, 242 (1976).

40) G. Becker und G. Gutekunst, Angew. Chem. 89, 477 (1977).

41) K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organomet. Chem. 160, 47 (1978).

42) T. C. Klebach, R. Lourens und F. Bickelhaupt, J. Amer. Chem. Soc. 100, 4886 (1978).

43) T. C. Klebach, H. van Dongen und F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 91, 423 (1979).

44) N. Gamon, Diplomarbeit Universität Marburg 1977.

45) N. Gamon und C. Reichardt, Angew. Chem. 89, 418 (1977).

46) M. E. Munk und Y. K. Kim, J. Org. Chem. 30, 3705 (1965).

47) J. Sauer und H. Prahl, Chem. Ber. 102, 1917 (1969).

48) C. Zatti und A. Ferratini, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2302 (1890).

49) R. Kuhn und A. Winterstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1737 (1932).

50) C. U. Zanetti und E. Levi, Gazz. Chim. Ital. 24 II, 111 (1894).

51) C. Zatti und A. Ferratini, Gazz. Chim. Ital. 21 II, 309 (1891).

52) M. Takahashi und R. Orita; Japan. Pat. 73 32, 564 (Cl. C 09b) vom 6.10.1973; Chem. Abstr. 80, 122410f (1974).

53) W. Grahn, Tetrahedron 32, 1931 (1976).

54) D. M. Grant und B. V. Cheney, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5315 (1967).

55) B. V. Cheney, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5386 (1968).

56) Neuere Untersuchungen führen die in den ^{13}C-NMR-Spektren beobachteten gauche-Wechselwirkungen auf Veränderungen von Bindungs- und Torsionswinkeln im Bindungsgerüst des entsprechenden Moleküls zurück:
D. G. Gorenstein, J. Amer. Chem. Soc. 99, 2254 (1977).

57) F. W. Wehrli und T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra, Heyden, London, New York, Rheine 1976.

58) S. H. Grover, J. P. Guthrie, J. B. Stothers und C. T. Tan, J. Magn. Res. 10, 227 (1973).

59) R. Stradi, D. Pocar und C. Cassio, J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 2671.

60) R. Stradi, P. Trimarco und A. Vigevani, J Chem Soc. Perkin I 1978, 1.

61) J.-P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard und J.-B. Robert, Tetrahedron Lett. 1970, 4593.

62) S. Sørensen, R. S. Hansen und H. J. Jakobsen, J.Amer. Chem. Soc. 94, 5900 (1972).

63) A. Zschunke, A. Hauser und H. Oehme, Z. Chem. 13, 310 (1973).

64) H. Oehme, E. Leissring und A. Zschunke, Phosphorus and Sulfur and the Related Elements 4, 59 (1978).

65) A. Zschunke, H. Meyer, E. Leissring, H. Oehme und K. Issleib, Phosphorus and Sulfur and the Related Elements 5, 81 (1978).

66) L. D. Quin und L. B. Littlefield, J. Org. Chem. 43, 3508 (1978).

67) J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin und J. B. Robert, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 40.

68) G. A. Gray und S. E. Cremer, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 367.

69) J. J. Breen, S. I. Featherman, L. D. Quin und R. C. Stocks, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 657.

70) R. M. Lequan und M. P. Simonnin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2365.

71) L. D. Quin und R. C. Stocks, Phosphorus and Sulfur and the Related Elements 3, 151 (1977).

72) M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, Bd. 5, ^{31}P-Nuclear Magnetic Resonance, Interscience Publishers, New York 1967.

73) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.

74) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 16, Springer, Berlin
H, 858
E I, 438
E II, 442
E III, 956.

75) W. Grahn, Privatmitteilung, Universität Marburg 1977.

76) A. L. Allred und E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958).

77) F. Kober, Chemiker-Ztg. 101, 532 (1977).

78) G. Ciamician und G. Plancher, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2475 (1896).

79) T. J. Curphey, Organic Synthesis, Bd. 51, S. 142 (1971).

80) P. M. Treichel, K. P. Wagner und W. J. Knebel, Inorg. Chim. Acta 6, 674 (1972).

81) C. Eaborn, N. Farrell, J. L. Murphy und A. Pidcock, J. Organomet. Chem. 55, C 68 (1973).

82) J. V. Paukstelis und M.-g. Kim, J. Org. Chem. 39, 1494 (1974).

83) V. P. Kukhar, V. I. Pasternak, M. I. Povolotskii und N. G. Pavlenko, Zh. Org. Khim. 10, 449 (1974); Chem. Abstr. 80, 145300j (1974).

84) F. Nadler, Dissertation TH Dresden 1936.

85) A. J. Ashe III, R. R. Sharp und J. W. Tolan, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5451 (1976).

86) J. Heinicke und A. Tzschach, J. Organomet. Chem. 154, 1 (1978).

87) H. G. de Graaf und F. Bickelhaupt, Tetrahedron 31, 1097 (1975).

88) K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, Tetrahedron Lett. 1978, 441.

89) W. Grahn und C. Reichardt, Tetrahedron 32, 125 (1976).

90) T. Tokuhiro und G. Fraenkel, J. Amer. Chem Soc. 91, 5005 (1969).

91) H. Spiesecke und W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.

92) J. Hinze und H. H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc. 84, 540 (1962).

93) J. Hinze und H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. 67, 1501 (1963).

94) A. J. Ashe III und W.-T. Chan, Tetrahedron Lett. 1975, 2749.

95) J. Knecht, Privatmitteilung, Universität Marburg 1979.

96) J. Luber und A. Schmidpeter, Angew. Chem. 88, 91 (1976).

97) E. Fluck und K. Issleib, Z. Naturforsch. 20b, 1123 (1965).

98) K. Dimroth, N. Greif und A. Klapproth, Liebigs Ann. Chem. 1975, 373.

99) U. Lehmann, Dissertation Universität Basel 1976.

100) C. Reichardt und W. Mormann, Chem. Ber. 105, 1815 (1972).

101) P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber und A. Schmidpeter, Chem. Ber. 111, 1558 (1978).

102) T. C. Wong und L. S. Bartell, J. Mol. Struct. 44, 169 (1978).

103) A. J. Ashe III, M. K. Bahl, K. D. Bomben, W.-T. Chan, J. K. Gimzewski, P. G. Sitton und T. D. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 101, 1764 (1979).

104) H. Bock, Pure Appl. Chem. 44, 343 (1975).

105) H. Kuhn, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 16, 169 (1958).

106) H. Kuhn, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 17, 404 (1959).

107) H. Kuhn, Angew. Chem. 71, 93 (1959).

108) H. Kuhn, Privatmitteilung, Göttingen 1976.

109) R. Radeglia, J. prakt. Chem. 315, 1121 (1973).

110) R. Radeglia, E. Gey, K.-D. Nolte und S. Dähne, J. prakt. Chem. 312, 877 (1970).

111) G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr und C. Jutz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 560 (1963).

112) L. H. Feldman, A. H. Herz und T. H. Regan, J. Phys. Chem. 72, 2008 (1968).

113) R. Radeglia, M. Wähnert, S. Dähne und H. Bögel, J. prakt. Chem. 320, 539 (1978).

114) P. M. Henrichs und S. Gross, J. Amer. Soc. 98, 7169 (1976).

115) G. Märkl und D. Matthes, Tetrahedron Lett. 1974, 4381.

116) H. G. de Graaf, J. Dubbeldam, H. Vermeer und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1973, 2397.

117) H. G. de Graaf und F. Bickelhaupt, Tetrahedron 31, 1097 (1975).

118) V. V. Negrebetskii, N. P. Ignatova, A. V. Kessenikh, N. N. Mel'nikov und N. I. Shvetsov-Shilovskii, Zhur. Strukt. Khim. 11, 633 (1970); J. Struct. Chem. USSR 11, 589 (1970).

119) V. V. Negrebetskii, A. V. Kessenikh, A. F. Vasil'ev, N. P. Ignatova, N. I. Shvetsov-Shilovskii und N. N. Mel'nikov, Zhur. Strukt. Khim. 12, 798 (1971); J. Struct. Chem. USSR 12, 731 (1971).

120) R. G. Bobkova, N. P. Ignatova, N. I. Shvetsov- Shilovskii, V. V. Negrebetskii und A. F. Vasil'ev, Zhur. Obshch. Khim. 46, 590 (1976); J. Gen. Chem. USSR 46, 588 (1976).

121) G. Märkl und D. Matthes, Angew. Chem. 84, 1069 (1972).

122) T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth und H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. 1974, 3179.

123) J. H. Noggle und R. E. Schirmer, The Nuclear Overhauser Effect, Chemical Applications, Academic Press, New York, London 1971.

124) J. Dedina, J. Schraml, Z. Arnold und J. Sauliova, Coll. Czech. Chem. Comm. 43, 3356 (1978).

125) R. Allmann und A. Waskowska, Privatmitteilung, Universität Marburg 1979.

126) C. Jongsma und H. van der Meer, Tetrahedron Lett. 1970, 1323.

127) F. Sanz und J. J. Daly, J. Chem. Soc., Dalton 1973, 511.

128) T. C. Wong, A. J. Ashe III und L. S. Bartell, J. Mol. Struct. 25, 65 (1975).

129) P. de Koe, R. van Veen und F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 80, 486 (1968).

130) H. Vermeer und F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 3255.

131) J. Heinicke und A. Tzschach, J. Organomet. Chem. 166, 175 (1979).

132) F. Bickelhaupt, R. Lourens, H. Vermeer und R. J. Weustnink, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 3 (1979).

133) L. Duhamel und J.-M. Poirier, J. Amer. Chem. Soc. 99, 8356 (1977).

134) H. Normant, Alkenylmagnesium Halides, in R. A. Raphael, E. C. Taylor und H. Wynberg (Hrsg.): Advances in Organic Chemistry, Bd. 2, S. 1, Interscience Publishers, Inc., New York 1960.

135) H. Neumann und D. Seebach, Chem. Ber. 111, 2785 (1978).

136) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.

137) E. Ghigi, Gazz. Chim. Ital. 63, 698 (1933).

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Chr. Reichardt

danke ich herzlich für die stets freundliche Förderung meiner Arbeit.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für das zur Verfügung gestellte Stipendium und die Möglichkeit ihre zahlreichen Einrichtungen zu nutzen.

Lebenslauf

Norbert G a m o n , geboren am 14. April 1951 in Marburg/Lahn

Mai 1957 - Juni 1969	1. bis 13. Schuljahr an der Gesamtschule Kirchhain, Kreis Marburg/Lahn
23. Juni 1969	Abitur
Oktober 1969 - September 1971	Zeitsoldat bei der Bundeswehr, Entlassung als Leutnant d. Res.
Oktober 1971	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität, Marburg/Lahn
29. März 1974	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
27. Februar 1977	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
März 1977	Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation
seit 1975	verheiratet, ein Kind.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten:

Aurich, Berndt, Cherdron, Dehnicke, Dimroth, Försterling,
Gradmann, Heitz, Hellner, R. Hoffmann, Ipaktschi, Krafft,
Luck, H. Meyer, Möbius, U. Müller, Perst, Reichardt, Reinen,
Schmid, Schweig, Siebert, Steuber, Wentrup.